Zur Kenntnis

der

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Imide zweibasischer Säuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

eingereicht und mit den beigefügten Thesen verteidigt

22. Juli 1892, Mittags 12 Uhr,

von

Georg Schroeter
aus Passenheim.

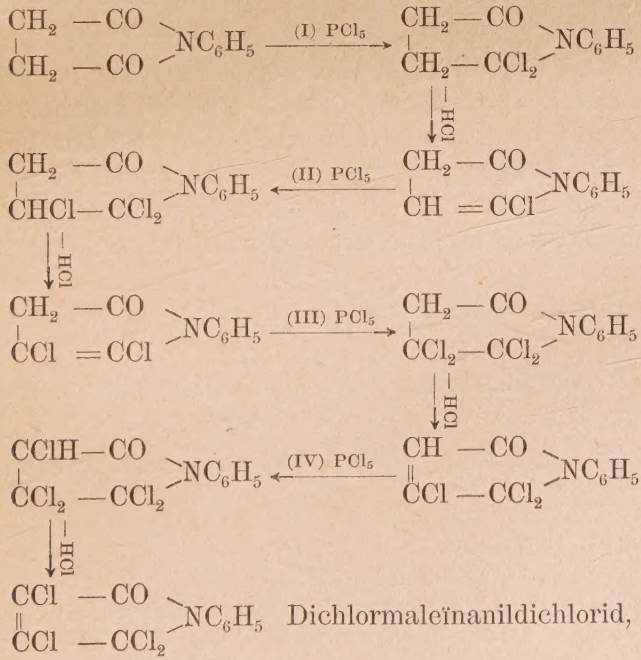
Opponenten:

Alfred Helle, cand. rer. nat.
Hermann Müller, Dr. phil. des.
Wilhelm Posth, Dr. phil.

Bonn,
Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.
1892.

Phosphorpentachlorid wirkt, wie vor einiger Zeit von Anschütz und Beavis[1]) gefunden wurde, auf Succinanil in Mengenverhältnissen, welche vier zu einem Molekül entsprechen, in glatter Reaktion unter Bildung eines Körpers ein, welcher 4 Atome Chlor enthält und als ein Derivat des Dichlormaleïnanils aufgefasst werden kann. Er zeichnet sich durch die leichte Beweglichkeit zweier dieser Chloratome aus, und es wird ihm danach von den genannten Autoren folgende Konstitution zugeschrieben: $CCl-CO$ / $CCl-CCl_2$ $\diagdown NC_6H_5$, die in der Benennung Dichlormaleïnanildichlorid ihren Ausdruck findet.

Der Gang dieser merkwürdigen Reaktion wird in der citierten Abhandlung durch folgendes Schema erklärt:



Dichlormaleïnanildichlorid, ohne

1) Ann. **263**, 156 (1891).

dass es bis dahin gelungen wäre, die bezüglichen Zwischenprodukte zu fassen.

Man konnte nun erwarten wenigstens Homologe dieser Zwischenprodukte festzuhalten, wenn man als Ausgangsmaterial für die Reaktion solche Körper wählte, in denen die Wasserstoffe der Methylengruppen des Succinanils zum Teil bereits durch Alkylreste ersetzt sind.

Aus diesem Grunde, sowie ferner um die Reaktion überhaupt auf ihre allgemeine Anwendbarkeit hin zu prüfen, habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Anschütz das Studium der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das as-Dimethylsuccinanil einerseits und das Succinimid beziehungsweise das Dichlormaleïnimid andrerseits aufgenommen. Über die beiden letztgenannten Körper liegen schon Arbeiten in dieser Richtung vor. Bernthsen und Buch[1]) beschreiben Produkte, die sie aus Succinimid mit PCl_5 erhalten haben. Die Angaben sind jedoch dürftig; die Autoren haben sich mit der näheren Charakterisierung der erhaltenen Körper nicht weiter beschäftigt, auch fehlen analytische Daten. Das Dichlormaleïnimid ist bereits von Ciamician und Silber[2]) der Behandlung mit Phosphorpentachlorid unterzogen worden. Aber auch hier konnten die erhaltenen Resultate nach verschiedenen Richtungen erweitert und zum Teil richtig gestellt werden.

Die Versuche reihen sich in folgender Weise aneinander:

I. Die Darstellung des as-Dimethylsuccinanils und einiger Derivate der α-Methylglutarsäure[3]).

II. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf as-

---

1) B. B. **13**, 1048.

2) B. B. **16**, 2393 und **17**, 554.

3) Die α-Methylglutarsäure entsteht als Nebenprodukt bei der Synthese der as-Dimethylbernsteinsäure aus dem Kondensationsprodukt von α-Bromisobuttersäureester mit Natriummalonsäureester in alkoholischer Lösung.

Dimethylsuccinanil: das as-Dimethyldichlorsuccinanildichlorid.

a) Verhalten gegen Wasser und Alkohole: as-Dimethyldichlorsuccinanil.
b) Verhalten gegen Phenole.
c) Einwirkung von Anilin.
d) Reduktion:
das α-Dimethyl $\beta\gamma$-dichlor γ-phenylamidoisocrotonsäurelactam.
e) Verhalten gegen Quecksilberdiphenyl.

III. Einwirkung von PCl_5 auf Succinimid: Dichlormaleïnimiddichlorid und Pentachlorpyrrol.

IV. Phosphorpentachlorid und Dichlormaleïnimid.

1. Reaktionsprodukt mit 1 Mol. PCl_5.
Verhalten gegen Wasser und Alkohol.
Verhalten gegen Phenol.
Verhalten gegen Anilin. — Reduktionsversuche.
2. Dichlormaleïnimid + 2 Mol. PCl_5: Pentachlorpyrrol.
Verhalten gegen Wasser, Alkohol, Anilin.
Reduktion: Tetrachlorpyrrol.
3. Das Heptachlorid von Ciamician und Silber.

I. Darstellung des as-Dimethylsuccinanils und einiger Derivate der α-Methylglutarsäure.

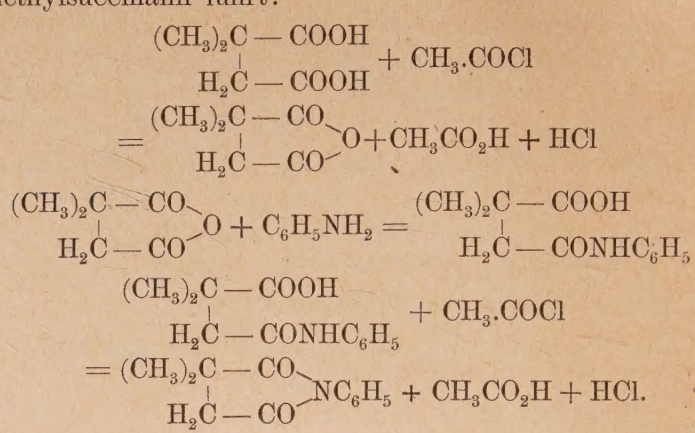
as-Dimethylsuccinanil:

$$(CH_3)_2C - CO \diagdown NC_6H_5.$$
$$H_2C - CO \diagup$$

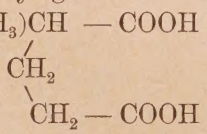
Das as-Dimethylsuccinanil wurde nach dem von Anschütz[1]) ermittelten Verfahren aus der as-Dimethylsuccinanilsäure durch Acetylchlorid dargestellt. Die Anilsäure gewinnt man aus dem as-Dimethylbernsteinsäureanhydrid und Anilin. Die as-Dimethylbernsteinanilsäure sowie das Anil sind seiner Zeit bereits von Kerp[2]) beschrieben

1) B. B. **20**, 3214.
2) Beiträge zur Kenntnis der as-Dimethylbernsteinsäure, des

worden. Die folgenden Gleichungen veranschaulichen den Weg, der von der as-Dimethylbernsteinsäure zum as-Dimethylsuccinanil führt:



α-Methylglutarsäure:



Die as-Dimethylbernsteinsäure wurde aus dem Isobutenyltricarbonsäureester durch Kochen mit Salzsäure gewonnen. Die Ausbeuten an dieser Säure waren dabei keine sehr befriedigenden.

Die neueren Arbeiten von Auwers[1]) und von Bischoff[2]) haben gezeigt, dass sich bei Kondensation von Natriummalonsäureester und Natriummonalkylmalonsäureestern mit α-Bromisobuttersäureestern in alkoholischer Lösung neben den zu erwartenden Bernsteinsäurederivaten solche der Glutarsäure bilden. Auwers erklärt die Bildung der letzteren durch teilweisen Übergang des α-Brom-

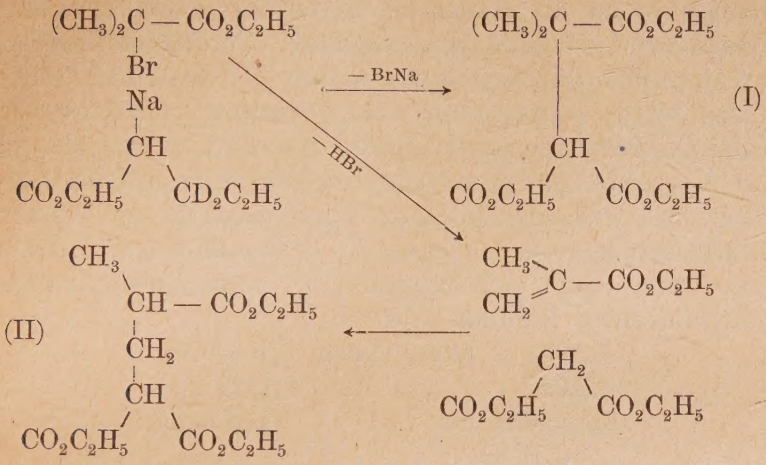
---

Mesitenlactons und der Isodehydracetsäure. Inauguraldissertation von W. Kerp. Bonn, 1890.

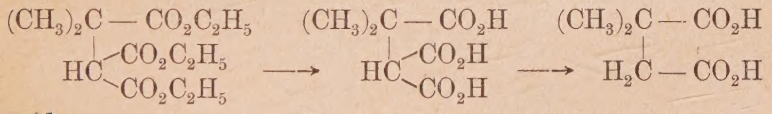
1) B. B. **22**, 3005; **23**, 293, 1599; **24**, 307, 1927, 2209.

2) B. B. **23**, 3395; **24**, 1041.

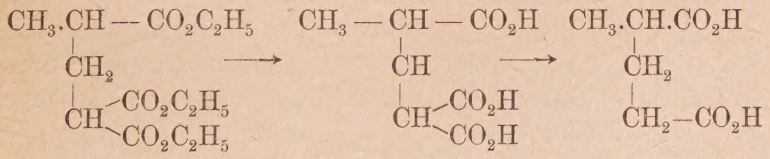
isobuttersäureesters unter HBr-Abspaltung in Methacrylsäureester und darauf folgende Anlagerung der Elemente des betreffenden Natriummalonsäureesters an die doppelte Bindung. Zur besseren Übersicht sind die Kondensationsvorgänge durch folgendes Schema veranschaulicht:



Neben dem Isobutenyltricarbonsäureester entsteht offenbar ein damit isomerer Butenyltricarbonsäureester. Beim Kochen mit Salzsäure liefert der erstere Körper die as-Dimethylbernsteinsäure, der zweite die α-Methylglutarsäure:



und



Bischoff gelang es in der That neben der as-Dimethylbernsteinsäure die α-Methylglutarsäure in der Weise darzustellen, dass er das Säuregemenge der fraktionierten Destillation unterwarf und die bei 270—290° siedende

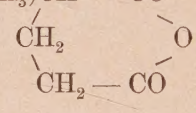
Fraktion durch Kochen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Äther auf die Säure verarbeitete.

Ich konnte die α-Methylglutarsäure stets in nicht unbeträchtlicher Menge, etwa $^1/_3$ α-Methylglutarsäure auf $^2/_3$ Dimethylbernsteinsäure, gewinnen. Mein Verfahren war, dass ich die Mutterlaugen von der ersten Krystallisation der as-Dimethylbernsteinsäure[1]) durch Erhitzen von Wasser und Dimethylbernsteinsäure befreite. Der Rückstand wurde entweder aus einem Gemisch von Petroläther und Chloroform umkrystallisiert oder durch Acetylchlorid in das gleich näher zu beschreibende Anhydrid verwandelt, aus welchem die Säure durch Kochen mit Wasser leicht erhalten werden kann. In beiden Fällen erhielt ich eine reine Säure vom Schm.-P. 76°, deren Elementaranalyse folgendes Resultat gab:

0,1997 gr Subst. gaben 0,3600 CO_2
0,1997 „ „ „ 0,1222 H_2O.

Berechnet für: $C_6H_{10}O_4$		Gefunden:
C	49,31	49,18
H	6,85	6,81
O	43,84	—
	100,00.	

α-Methylglutarsäureanhydrid:



Da sich in der Litteratur keine Angaben über das Anhydrid der α-Methylglutarsäure finden, noch auch deren Anilsäure und Anil bisher bekannt geworden sind, so habe ich diese Körper bereitet.

Die α-Methylglutarsäure lässt sich weniger leicht in ihr Anhydrid überführen, als dies bei der as-Dimethylbernsteinsäure der Fall ist; sie verliert beim Erhitzen nur

1) cf. Kerp l. c.

zum Teil Wasser. Behandelt man die Säure mit Acetylchlorid, so geht sie beim gelinden Erwärmen in Lösung, und nach dem Abdestillieren des überschüssigen Acetylchlorids und der Essigsäure hinterbleibt eine Flüssigkeit, welche unter vermindertem Druck (10,5 mm) fraktioniert, einen Körper vom konstanten Siedepunkt 142,4°—143,2° ergab. Es ist dies α-Methylglutarsäureanhydrid, ein farbloser Syrup, welcher leicht im Überschmelzungszustande bleibt, einmal erstarrt bei 39—40° schmilzt, unter Barometerdruck bei 282—83° siedet. Folgende Analyse liefert auf die Formel $C_6H_8O_3$ gut stimmende Werte:

0,111 gr Substanz ergaben 0,2280 CO_2
0,111 „ „ „ 0,0637 H_2O.

Berechnet für: $C_6H_8O_3$		Gefunden:
C	56,25%	56,03
H	6,25	6,37
O	37,50	—
	100,00	

Beim Kochen mit Wasser entsteht leicht die Säure, die dann beim Erkalten in hübschen Krystallnadeln herauskommt.

α-Methylglutaranilsäure:

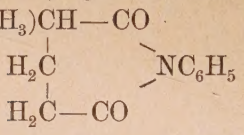
$$(CH_3)CH—CONHC_6H_5$$
$$|$$
$$CH_2$$
$$|$$
$$CH_2—COOH$$

Wird das Anhydrid in absolut ätherischer Lösung mit der auf ein Molekül berechneten Menge Anilin versetzt, so tritt Erwärmung ein; die entstehende Anilsäure bleibt jedoch in Lösung, im Gegensatz zu der isomeren Dimethylbernsteinsäure, welche in Äther sehr schwer löslich ist. Die α-Methylglutaranilsäure krystallisiert dann beim Verdunsten des Äthers in Krystallwarzen vom Schmp. 98°. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

1. 0,2529 gr Subst. gaben 0,6037 CO_2
   0,2529 „ „ „ 0,1592 H_2O.
2. 0,5145 „ „ „ 26,5 ccm N
   bei 769 mm Druck; 11,5° C.

Berechnet auf:		Gefunden:	
$C_{12}H_{15}NO_3$		1.	2.
C	65,15	65,06	—
H	6,78	6,99	—
N	6,33	—	6,25
O	21,72	—	—
	99,98.		

α-Methylglutaranil:



Durch überschüssiges Acetylchlorid wird die α-Methylglutaranilsäure leicht und quantitativ in das α-Methylglutaranil übergeführt. Letzteres, ein aus verdünnter alkoholischer Lösung in gut ausgebildeten kleinen Täfelchen krystallisierender Körper, siedet unter 9,5 mm Druck von 198,0°—198,8° und schmilzt bei 121°. Er ist leicht löslich in warmem Alkohol, schwerer in Äther. Die Analysen ergaben für:

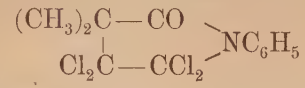
1. 0,1844 gr Subst. 0,4828 CO_2
   0,1844 „ „ 0,1138 H_2O
2. 0,3468 „ „ 19,8 ccm N
   bei 767,5 mm Druck; 15,5° C.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{12}H_{13}NO_2$		1.	2.
C	70,93	71,25	—
H	6,40	6,70	—
N	6,89	—	6,83
O	15,76	—	—
	99,99		

II. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf as-Dimethylsuccinanil.

as-Dimethylsuccinanildichlorid:

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C-CO \\ \quad\;\; | \\ \;\; Cl_2C-CCl_2 \end{array} \!\!> NC_6H_5$$



Sollte die Reaktion von PCl_5 auf as-Dimethylbernsteinsäureanil analog derjenigen auf Succinanil verlaufen, so waren nach folgendem Schema 3 Moleküle Phosphorpentachlorid notwendig:

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C-CO \\ \quad\;\; | \\ \;\; H_2C-CO \end{array} \!\!> NC_6H_5 \xrightarrow{\text{(I) } PCl_5} \begin{array}{l} (CH_3)_2C-CO \\ \quad\;\; | \\ \;\; H_2C-CCl_2 \end{array} \!\!> NC_6H_5$$

$$\downarrow -HCl$$

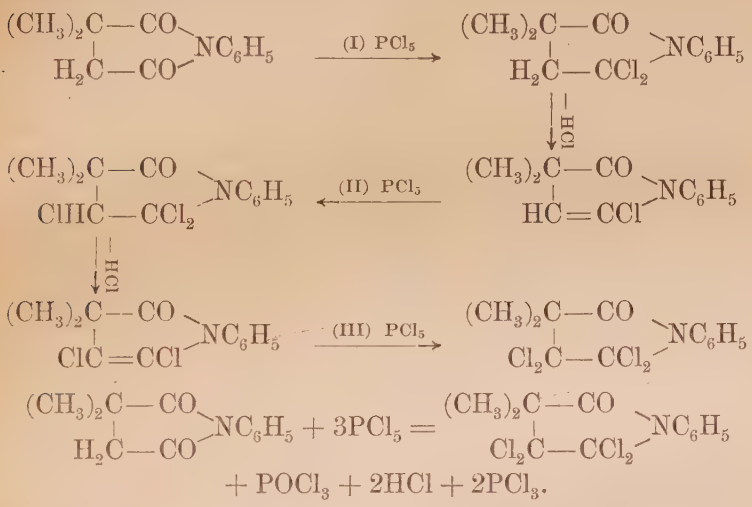
$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C-CO \\ \quad\;\; | \\ \;\; ClHC-CCl_2 \end{array} \!\!> NC_6H_5 \xleftarrow{\text{(II) } PCl_5} \begin{array}{l} (CH_3)_2C-CO \\ \quad\;\; | \\ \;\; HC=CCl \end{array} \!\!> NC_6H_5$$

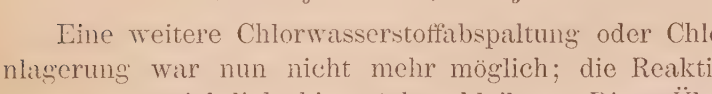
$$\downarrow -HCl$$

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C-CO \\ \quad\;\; | \\ \;\; ClC=CCl \end{array} \!\!> NC_6H_5 \xrightarrow{\text{(III) } PCl_5} \begin{array}{l} (CH_3)_2C-CO \\ \quad\;\; | \\ \;\; Cl_2C-CCl_2 \end{array} \!\!> NC_6H_5$$

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C-CO \\ \quad\;\; | \\ \;\; H_2C-CO \end{array} \!\!> NC_6H_5 + 3PCl_5 = \begin{array}{l} (CH_3)_2C-CO \\ \quad\;\; | \\ \;\; Cl_2C-CCl_2 \end{array} \!\!> NC_6H_5$$

$$+ POCl_3 + 2HCl + 2PCl_3.$$





Eine weitere Chlorwasserstoffabspaltung oder Chloranlagerung war nun nicht mehr möglich; die Reaktion musste voraussichtlich hier stehen bleiben. Diese Überlegung hat sich bestätigt gefunden.

10 gr gepulvertes, trockenes as-Dimethylsuccinanil wurden im Destillierkolben mit 31 gr PCl_5 gemischt und im Wasserbad auf eine Temperatur von 60—70° erwärmt. Die Reaktion tritt leicht ein und verläuft sehr glatt; die Masse verflüssigt sich allmählich unter HCl-Abspaltung, bleibt dabei während des ganzen Reaktionsverlaufes fast farblos. Zum Schluss steigert man das Bad zur Siede-

hitze und erhält schliesslich eine schwach gelbliche Flüssigkeit. Die gebildeten Phosphorverbindungen, ein Gemisch von PCl_3 und $POCl_3$ werden am besten unter vermindertem Druck abdestilliert. Die Menge dieses Gemisches sowohl, als das Gewicht des während der Reaktion abgespaltenen Chlorwasserstoffs, welcher in gewogenem Wasser aufgefangen worden war, entsprachen der Theorie.

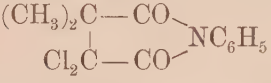
Der Kolbenrückstand besteht aus einem gelb gefärbten Öl, das aber sehr bald unter Wärmeentwickelung erstarrt. Man mischt am besten noch vor dem Erstarren mit warmem, trockenem Petroläther. Es krystallisiert dann beim Erkalten das reine as-Dimethyldichlorsuccinanildichlorid, wie wir den neuen Körper benennen wollen, dem die Konstitution: $\begin{matrix}(CH_3)_2C-CO \\ | \\ Cl_2C-CCl_2\end{matrix}\!\!>\!NC_6H_5$ zukommt. Man hat freilich bei Anschauung dieser Formel kaum noch den Eindruck eines Derivates einer zweibasischen Säure; die Natur der die beiden Methylenwasserstoffe im Dimethylsuccinanil einerseits, den Carbonylsauerstoff andrerseits vertretenden Chlorgruppen zeigt bereits eine gewisse Ähnlichkeit z. B. im Verhalten gegen Natriumalkoholat, bei der Reduktion u. a. m. Man könnte demgemäss diesen Körper auch als Lactam einer α-Dimethyl-$\beta\gamma$-chlor γ-Phenylamidobuttersäure bezeichnen. — Die Ausbeute ist gemäss dem glatten Verlauf der Reaktion eine gute; sie betrug bei verschiedenen Versuchen zwischen 80 und 90% der Theorie. Eine geringe ölförmige Verunreinigung, welche dem Rohprodukte stets beigemengt ist, lässt sich auch durch Destillation desselben im Vacuum nicht eliminieren. Der Siedepunkt des umkrystallisierten Körpers unter 9 mm Druck liegt bei 191—192°. Das Chlorid schmilzt bei 86,5—87°, also nahezu ebenda, wo der Schmelzpunkt des Ausgangskörpers liegt; es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Petroläther, Äther, Chloroform u. a. m. und kann aus diesen Lösungsmitteln beim langsamen Verdunsten in schön ausgebildeten

Krystallen erhalten werden, welche grosse rhombische Tafeln darstellen, an denen gewöhnlich zwei diametral gegenüberliegende Ecken abgeschrägt sind. Leider konnten diese Krystalle, obgleich an sich messbar, zur Messung nicht gebracht werden, da sie an der Luft zu schnell verwitterten. Die Analysen stimmen mit der Theorie gut überein:

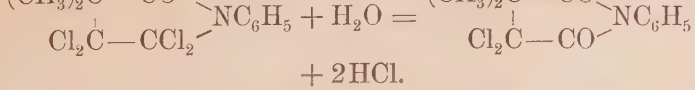
1. 0,2372 gr Subst. ergaben 0,3811 CO_2
   0,2372 „ „ „ 0,0715 H_2O
2. 0,2046 „ „ „ 0,3623 AgCl
3. 0,1641 „ „ „ 0,2880 AgCl
4. 0,639 „ „ „ 24,0 ccm N
   bei 758 mm Druck; 15° C.

Berechnet für: $C_{12}H_{11}Cl_4NO$		Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C	44,03	43,81	—	—	—
H	3,36	3,32	—	—	—
Cl	43,42	—	43,79	43,40	—
N	4,28	—	—	—	4,41
O	4,89	—	—	—	—
	99,98				

a. as-Dimethyldichlorsuccinanil:



Beim Liegen an feuchter Luft oder in nicht trockenen Lösungsmitteln spaltet das as-Dimethyldichlorsuccinanildichlorid leicht Chlorwasserstoff ab. Es geht dabei unter Ersetzung zweier Chloratome durch Sauerstoff in as-Dimethyldichlorsuccinanil über nach der Gleichung:



Derselbe Körper entsteht auch beim Behandeln des Tetrachlorids mit sorgfältig getrockneten Alkoholen in der Wärme, während in der Kälte auf die ätherische Lösung

des Chlorids überhaupt keine Einwirkung der Alkohole festzustellen war. Es traten dabei stets die Chloride der Alkoholradikale, wie Aethylchlorid, Benzylchlorid, auf und zwar in solcher Menge, dass dieselben nicht wohl von einer sekundären Einwirkung abgespaltenen Chlorwasserstoffs auf die entsprechenden Alkohole allein herrühren konnten. Es ist vielmehr anzunehmen, dass zunächst eins der Chloratome im Tetrachlorid durch den Alkoxylrest ersetzt wird, worauf sich sofort aus der Atomgruppierung $>C\begin{matrix}Cl\\OR\end{matrix}$ Alkylchlorid abspaltet und somit Dimethyldichlorsuccinanil hervorgeht.

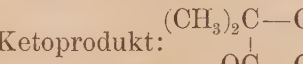
Letzteres ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und warmem Alkohol, aus dessen heiss gesättigter Lösung es beim Erkalten in strähnenartig zusammenliegenden Nadeln krystallisiert. Aus einer verdünnten Alkoholätherlösung kann es in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Die Destillation unter einem Druck von 10,5 mm ergab den Siedepunkt 179°—180,2°. Der Schmelzpunkt des ganz reinen Körpers liegt bei 114°.

Es wurden folgende Analysen ausgeführt:

1. 0,3324 gr Subst. gaben 0,6455 CO_2
   0,3324 „ „ „ 0,1198 H_2O
2. 0,1750 „ „ „ 0,1870 AgCl
3. 0,1630 „ „ „ 0,1723 AgCl
4. 0,7871 „ „ „ 34,2 ccm N
   bei 767 mm Druck; 11° C

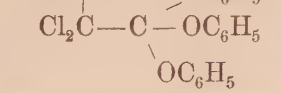
Berechnet für: $C_{12}H_{11}Cl_2NO_2$		Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C	52,94	52,96	—	—	—
H	4,04	4,00	—	—	—
Cl	26,10	—	26,4	26,13	—
N	5,14	—	—	—	5,25
O	11,76	—	—	—	—
	99,98.				

Das as-Dimethyldichlorsuccinanil erwies sich als unerwartet beständig gegen aufspaltende resp. verseifende

Reagentien. Es konnte mehrere Tage lang mit wässeriger Barytlösung im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt werden, ohne dass nennenswerte Mengen angegriffen wurden. Ebenso erfolglos blieb die Einwirkung von wässeriger oder verdünnter alkoholischer Salzsäure. Mit alkoholischer Kalilösung aber reagiert das Anil sofort unter Chlorkaliumabscheidung. Ich konnte durch Kochen mit überschüssigem alkoholischem Kali alles Chlor aus der Verbindung herausnehmen. Es bleibt dann nach dem Neutralisieren, Abfiltrieren und Verdunsten des Alkohols ein braungefärbter Syrup zurück, den ich bisher nicht zum Krystallisieren bringen konnte. Proben mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin, die ich in der Meinung unternahm, dass ich ein Ketoprodukt:  , also ein Homologes des von Wislicenus jun.[1]) aus Oxalester mit Acetanilid in Form seines Natriumsalzes wahrscheinlich erhaltenen , unter Händen habe, blieben erfolglos. Bei der Destillation unter vermindertem Druck konnte ich bisher nur Zersetzungsprodukte, wie Oxanilid, feststellen. Ähnlich wie alkoholisches Kali wirkt auch festes Natriumalkoholat schon in der Kälte auf die ätherische Lösung des Anils. Daher rührte es auch, dass ich bei Einwirkung von $NaOC_2H_5$ auf das Tetrachlorid[2]) stets ein Gemenge von as-Dichlordimethylsuccinanil mit einem syrupösen Produkt erhielt.

---

b. as-Dimethyldichlorsuccinanil-diphenoläther:



Ebensowenig wie Alkohole wirken Phenole in der

---

1) B. B. **24**, 1245.

2) Zum Zwecke der Darstellung eines as-Dimethyldichlorsuccinanildiäthyläthers.

Kälte auf die Lösungen des Tetrachlorids ein. Aber während die Alkohole in der Wärme, wie oben ausgeführt, nur Dichlordimethylsuccinanil geben unter Auftreten von Chloralkyl, erhielt ich bei Anwendung von Phenol unter gleichen Bedingungen den Diphenoläther eines Orthoderivates dieses Anils, offenbar weil eine der obigen analoge Abspaltung von Chlorbenzol sich schwieriger vollzieht.

Nach einigen Versuchen fand ich am besten, das Tetrachlorid in über Natrium destilliertem Xylol zu lösen, die berechnete Menge durch Fraktionieren im Vacuum von Wasser befreiten Phenols zuzusetzen und am Steigrohr bei 120—125° im Paraffinbad so lange zu erhitzen, bis kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Das Xylol wurde dann zum Teil abdestilliert, der Rückstand zum Krystallisieren gestellt. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit kaltem, trockenem Benzol gewaschen, wodurch sie vollkommen farblos werden. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol erhält man glänzende kompakte Kryställchen vom Schmelzpunkt 156—157° von der Fermel

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C-CO\diagdown NC_6H_5 + C_6H_6, \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad \diagup \\ \;\; Cl_2C-C-OC_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad \diagdown \\ \qquad\qquad\quad OC_6H_5 \end{array}$$

die jedoch an der Luft unter teilweisem Verlust des Krystallbenzols bald verwittern. Vollständig geht das Benzol erst beim Trocknen bei 100° fort. Eine Chlorbestimmung der nicht getrockneten Substanz ergab:

0,2045 gr Subst. lieferten 0,1177 AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{24}H_{21}Cl_2NO_3 + C_6H_6$	
Cl 13,65 %	14,2.

Die Krystallbenzolbestimmung der lufttrockenen Substanz ergab:

0,8450 gr Subst. verloren an Gewicht 0,1122.

Berechnet:	Gefunden:
C_6H_6 15,00 %	13,28 %.

Nach dem Trocknen erhielt ich folgende Resultate:

1. 0,2529 gr Subst. ergaben 0,6073 CO_2
   0,2529 „ „ „ 0,1141 H_2O
2. 0,2223 „ „ „ 0,1478 AgCl
3. 0,4267 „ „ „ 11,5 ccm N
   bei 759,5 mm Druck, 15° C.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{24}H_{21}Cl_2NO_3$		1.	2.	3.
C	65,15%	65,47	—	—
H	4;75	5,00	—	—
Cl	16,06	—	16,4	—
N	3,17	—	—	3,17
O	10,86	—	—	—
	99,99%			

c. as-Dimethyldichlorsuccindianil:

$$(CH_3)_2C-CO\diagdown NC_6H_5$$
$$Cl_2C-C=\diagup NC_6H_5$$

Mit Basen reagiert das as-Dimethyldichlorsuccinanildichlorid bereits in der Kälte; es gelang mir hier jedoch nicht ein dem Diphenolat analoges Dianilid zu erhalten. Giebt man eine der Formel:

$$(CH_3)_2C-CO\diagdown NC_6H_5$$
$$Cl_2C-C-\diagup NHC_6H_5$$
$$\diagdown NHC_6H_5$$

entsprechende Menge Anilin zu der Chloroformlösung des Tetrachlorids, also 4 Moleküle, wovon 2 auf Bindung der freiwerdenden HCl zu rechnen sind, so scheidet sich allmählich salzsaures Anilin in Nadeln ab. Nach ungefähr 6—8-tägigem Stehen ist keine Vermehrung des Niederschlages mehr zu bemerken. Es zeigte sich nach dem Absaugen, dass, obgleich sich ungefähr die Hälfte des Anilins als HCl-Salz abgeschieden hatte, das Filtrat noch Anilin enthielt. Man darf annehmen, dass intermediär eine Atomgruppierung $=C\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix}$ sich bildet, welche dann unter HCl-Abspaltung in $=C=NC_6H_5$ übergeht. Es liegt also ein dem von Anschütz und Beavis dar-

gestellten Dichlormaleïndianil analoges Produkt vor, was sich schon aus dem gleichartigen Verhalten beider Körper gegen Lösungsmittel ergab: Aceton erwies sich auch hier als das beste Reinigungsmittel. Demgemäss wird die filtrierte Chloroformlösung zur Trockne gebracht, der gelbbraun gefärbte Rückstand aus Aceton umkrystallisiert. — Das Dianil scheidet sich in rosettenartig gruppierten Prismen, die mit aufgesetzten Pyramiden versehen sind, ab. Mit Alkohol gewaschen sind die Krystalle analysenrein und zeigen den Schmelzpunkt: 129°.

Die bei den Analysen erhaltenen Zahlen stimmen auf:

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C-CO\diagdown NC_6H_5. \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; \diagup \\ \;\; Cl_2C-C=NC_6H_5 \end{array}$$

1. 0,1891 gr Subst. ergaben 0,4321 CO_2
   0,1891 „ „ „ 0,0850 H_2O
2. 0,2206 „ „ „ 0,1875 AgCl
3. 0,2656 „ „ „ 18,8 ccm N
   bei 759,5 mm Druck; 10,5° C.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{18}H_{16}Cl_2N_2O$		1.	2.	3.
C	62,24 %	62,23	—	—
H	4,61	4,9	—	—
Cl	20,46	—	20,98	—
N	8,07	—	—	8,49
O	4,61	—	—	—
	99,99.			

d. Reduktion des Tetrachlorids mit Natriumamalgam und Eisessig.

α-Dimethyl-βγ-chlor γ-phenylamidoisocrotonsäurelactam:

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C-CO\diagdown NC_6H_5 \\ \qquad\;\; | \qquad\quad\;\; \diagup \\ \;\; ClC=CCl \end{array}$$

Es ist Anschütz und Beavis[1]) gelungen durch Ersatz aller Chloratome im Dichlormaleïnanildichlorid und

1) Nach zur Zeit noch unveröffentlichten Versuchen.

durch Lösung der doppelten Bindung durch Wasserstoffatome das Lactam der γ-Phenylamidobuttersäure zu erhalten. Dieses Resultat, das schon an sich durch Beibringung eines neuen Beweises für die symmetrische Struktur der Imide zweibasischer Säuren von Wichtigkeit ist, zu verallgemeinern und damit eine Darstellungsweise für innere Anhydride von Aminsäuren zu gewinnen, wäre uns besonders interessant gewesen. Bei analogem Verlauf der Reaktion hatte ich zu erwarten, dass aus dem von mir aus as-Dimethylbernsteinsäurecanil dargestellten Tetrachloride sich das Lactam der $\alpha\alpha$-Dimethyl-γ-phenylamidobuttersäure bilde.

Das Verfahren, welches Anschütz und Beavis bei der Reduktion mit Erfolg anwandten, bestand darin, dass Natriumamalgam mit der ätherischen Lösung des Chlorides überschichtet wurde, worauf man Eisessig unter Kühlung allmählich zutropfen liess.

Ich brachte demgemäss das 4fache der auf 8 Atome Wasserstoff berechneten Menge blanken 3%-Natriumamalgams in Stücken auf den Boden eines mit trockenem Äther zum Teil gefüllten, starkwandigen Kolbens und liess die absolut ätherische, mit etwas Eisessig versetzte Lösung des Tetrachlorids durch einen Tropftrichter zufliessen. Der Rest des zur Aufzehrung des Amalgams nötigen Eisessigs wurde ebenfalls in ätherischer Verdünnung innerhalb 24 Stunden zugesetzt, und die Reaktionsmasse währenddessen stark von aussen gekühlt. Nach etwa 8 Tagen, während welcher Zeit häufig umgeschüttelt wurde, war alles Amalgam umgesetzt. Die ätherische Lösung wurde von dem Natriumacetat teils decantiert, teils abfiltriert, der Äther grösstenteils abdestilliert. Die concentrierte ätherische Lösung erstarrt dann zu einem Krystallbrei, der, abgesaugt, nach dem Umkrystallisieren aus Äther, oder besser Xylol, farblose Tafeln vom Schm.-P. 99° giebt. Der Körper enthält noch Chlor und hat, wofür mir gelungen ist den Nachweis zu führen, folgende Konstitution:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C-CO\\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\!\diagup NC_6H_5.$$
$$\begin{matrix}\quad\quad\quad\quad\quad\quad\\ ClC=CCl\end{matrix}$$

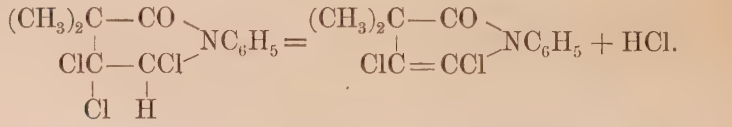
Dafür sprechen zunächst die Analysen:

1. 0,1859 gr Subst. ergaben 0,3838 CO_2
   0,1859 „ „ „ 0,0780 H_2O
2. 0,2050 „ „ „ 0,2290 AgCl
3. 0,2317 „ „ „ 0,2594 AgCl
4. 0,5042 „ „ „ 23,6 ccm N
   bei 762 mm Druck, 10,5° C.

Berechnet für:		Gefunden:			
$C_{12}H_{11}Cl_2NO$		1.	2.	3.	4.
C	56,25%	56,21	—	—	—
H	4,29	4,65	—	—	—
Cl	27,73	—	27,63	27,69	—
N	5,46	—	—	—	5,67
O	6,25	—	—	—	—

Ich wiederholte den Reduktionsversuch mit weit weniger Amalgam, und zwar diesmal mit dem 4fachen Gewicht der auf nur 2 Wasserstoffatome berechneten Menge, entsprechend den Gleichungen:

und



Aber auch hier erhielt ich denselben Körper in derselben Ausbeute; 18 gr Tetrachlorid gaben etwa 11—12 gr Reduktionsprodukt[1]).

Rückführung des Reduktionsproduktes in das Tetrachlorid.

Es ist klar, dass der durch Reduktion entstandene Körper, falls ihm die angeführte Formel zukommt, eines der Zwischenprodukte darstellt, welche in dem gegebenen

1) Ein Beweis, dass das bei dem ersten Versuch überschüssig angewandte Amalgam den schon anfangs gebildeten Körper unangegriffen gelassen hatte.

Schema von dem as-Dimethylbernsteinsäureanil zum Tetrachlorid führten. Durch Einwirkung zweier Moleküle Phosphorpentachlorid auf Dimethylsuccinanil und darauf erfolgende Chlorwasserstoffabspaltung sollte die Verbindung $\begin{array}{l}(CH_3)_2C-CO\\ \quad\;\; | \\ \quad ClC=CCl\end{array}\!\!>NC_6H_5$ entstehen können:

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C-CO\\ \quad\;\; | \\ \quad H_2C-CO\end{array}\!\!>NC_6H_5 \xrightarrow{1.\ PCl_5} \begin{array}{l}(CH_3)_2C-CO\\ \quad\;\; | \\ \quad H_2C-CCl_2\end{array}\!\!>NC_6H_5$$

$$\downarrow -HCl$$

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C-CO\\ \quad\;\; | \\ \quad HClC-CCl_2\end{array}\!\!>NC_6H_5 \xleftarrow{2.\ PCl_5} \begin{array}{l}(CH_3)_2C-CO\\ \quad\;\; | \\ \quad HC=CCl\end{array}\!\!>NC_6H_5$$

$$\downarrow -HCl$$

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C-CO\\ \quad\;\; | \\ \quad ClC=CCl\end{array}\!\!>NC_6H_5.$$

Allein es gelang mir nicht, trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen, auf diesem Wege die Verbindung $\begin{array}{l}(CH_3)_2C-CO\\ \quad\;\; | \\ \quad ClC=CCl\end{array}\!\!>NC_6H_5$ zu fassen. Man erhält stets ein Gemenge verschiedener Körper, die sich wegen ihrer gleichen Löslichkeitsverhältnisse nicht trennen liessen.

Dagegen war es möglich durch Einwirkung von 1 Molekül Phosphorpentachlorid auf das Dichlorprodukt $\begin{array}{l}(CH_3)_2C-CO\\ \quad\;\; | \\ \quad ClC=CCl\end{array}\!\!>NC_6H_5$ zu dem Tetrachlorid

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C-CO\\ \quad\;\; | \\ \quad Cl_2C-CCl_2\end{array}\!\!>N_6H_5$$

zu gelangen. Dadurch wird die von mir für das Dichlorid gegebene Konstitutionsformel bewiesen.

4 gr (1 Mol.) durch Erhitzen von anhaftendem Phosphoroxychlorid befreites Phosphorpentachlorid wurden mit 5 gr Reduktionsprodukt (1 Mol.) im Destillationskölbchen auf die Temperatur von 80—90° gebracht. Die Masse verflüssigt sich langsam unter Aufzehrung des Phosphor-

pentachlorids; es ist dabei nicht die geringste Chlorwasserstoffabspaltung zu bemerken. Die gebildete Flüssigkeit wurde darauf der Destillation unterworfen, wobei konstant bei 78° 2,4 gr Phosphortrichlorid (berechnet 2,6 gr) übergingen. Der Kolbenrückstand 6,5 gr roch noch schwach nach Phosphorverbindungen, hatte aber nach einmaligem Umkrystallisieren scharf den Schm.-P. 86,5—87° des Tetrachlorids. Dasselbe wurde noch durch Überführung in das charakteristisch krystallisierende as-Dichlordimethylsuccinanil vom Schm.-P. 114° identificiert. Es hatte also eine glatte Addition von Chlor an das Reduktionsprodukt stattgefunden:

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C-CO \\ \quad\;\; | \qquad\quad \rangle NC_6H_5 \\ \quad ClC=CCl \end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l} (CH_3)_2C-CO \\ \quad\;\; | \qquad\quad \rangle NC_6H_5 \\ \quad Cl_2C-CCl_2 \end{array} + PCl_3.$$

In ihren Dimethylderivaten haben wir demnach bereits zwei der, als intermediär auftretend, vorausgesetzten Produkte der Einwirkung von PCl_5 auf Succinanil, und zwar:

$$\begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \qquad\quad \rangle NC_6H_5 \\ CCl=CCl \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \qquad\quad \rangle NC_6H_5 \\ CCl_2-CCl_2 \end{array}$$

vor uns, und es dürfte an der Richtigkeit der hier angewandten Interpretationsweise kaum mehr ein Zweifel bestehen können.

Es ist bemerkenswert, dass das Reduktionsprodukt, welches Chlor so leicht addiert, nascierendem Wasserstoff gegenüber sich beständig erweist. Diese Widerstandsfähigkeit gegen reducierende Agentien erinnert an das gleiche Verhalten des Tetrachlorpyrrols nach Ciamician und Silber[1]) und des Phenyltetrachlorpyrrols von Anschütz und Beavis[2]). Mit dem letzteren Pyrrolderivat hat die Verbindung $\begin{array}{l} (CH_3)_2C-CO \\ \quad\;\; | \qquad\quad \rangle NC_6H_5 \\ \quad ClC=CCl \end{array}$ in der That ei-

1) B. B. **16**, 2393.

2) Nach bisher noch unveröffentlichten Versuchen.

nige Aehnlichkeit. — Auch erinnert dieses ihr Verhalten gegen Natriumamalgam an das Verhalten der Isocrotonsäure gegen dieses Reagenz, als deren Derivat sich das *αα*-Dimethyl *βγ*-chlor *γ*-phenylamidoisocrotonsäurelactam darstellt.

as-Dimethylchlorsuccinanil:

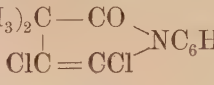
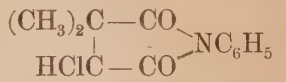
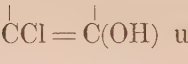
$$\begin{matrix} (CH_3)_2C-CO \\ | \\ HClC-CO \end{matrix} \Big> NC_6H_5$$

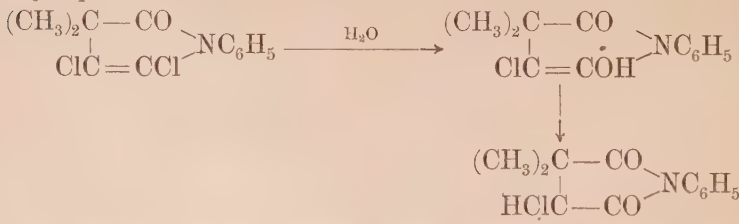
Das *αα*-Dimethyl *βγ*-chlor *γ*-phenylamidoisocrotonsäurelactam ist in Wasser unlöslich, aus Weingeist kann es unverändert in grossen Blättern krystallisiert oder aus der Lösung mit Wasser ausgefällt werden. Wird das Lactam $\begin{matrix} (CH_3)_2C-CO \\ | \\ ClC=CCl \end{matrix} \Big> NC_6H_5$ in fein verteiltem Zustande eine Zeit lang feuchter Luft ausgesetzt, so spaltet sich allmählich Chlorwasserstoff ab, und man erhält schliesslich nach erneutem Umkrystallisieren aus Alkohol einen in feinen Nädelchen krystallisierenden Körper vom konstanten Schmp. 163°. — Man kann diesen Übergang leichter erzielen, wenn man den ursprünglichen Körper mit Eisessig im offenen Reagenzglase einige Minuten kocht. Es tritt Lösung ein, HCl spaltet sich ab, und nach dem Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Derselbe wird abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Die so gewonnenen seideglänzenden, feinen Nädelchen zeigen auch den Schmp. 163°. Sie sind unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien, leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig. Aus den Analysen ergiebt sich, dass noch ein Chloratom im Molekül verblieben war:

1)	0,2609	gr Substanz	ergaben	0,5827	CO_2
	0,2609	„ „	„	0,1250	H_2O
2)	0,2093	„ „	„	0,4646	CO_3
	0,2093	„ „	„	0,0985	H_2O
3)	0,3165	„ „	„	0,1899	AgCl
4)	0,3734	„ „	„	19,0 ccm	N

bei 775 mm Druck; 8° C.

Berechnet für:		Gefunden:			
$C_{12}H_{12}ClNO_2$		1.	2.	3.	4.
C	60,63 %	60,54	60,9	—	—
H	5,05	5,2	5,3	—	—
Cl	14,95	—	—	14,85	—
N	5,90	—	—	—	6,27
O	13,45	—	—	—	—
	99,98.				

Aus der Bildungsweise und den Analysen darf man wohl den Schluss ziehen, dass das Umwandlungsprodukt der Verbindung  nichts anderes als das as-Dimethylmonochlorsuccinanil  ist. Den Mechanismus der Reaktion hat man sich dabei derart vorzustellen, dass das eine Chloratom des Dimethyldichlorphenylamidoisocrotonsäurelactams unter der Einwirkung von Wasser sich als Chlorwasserstoff abspaltet and durch Hydroxyl vertreten wird. Nach zahlreichen Analogien, ich erinnere nur an derartige Übergänge bei Chlorderivaten, welche neuerdings Zincke[1]) aus Chinonen und Oxybenzolen erhielt, würde sich dann die Atomgruppe  umlagern in und so ein $\alpha\alpha$-Dimethyl-α_1-chlorbernsteinsäureanil entstehen:



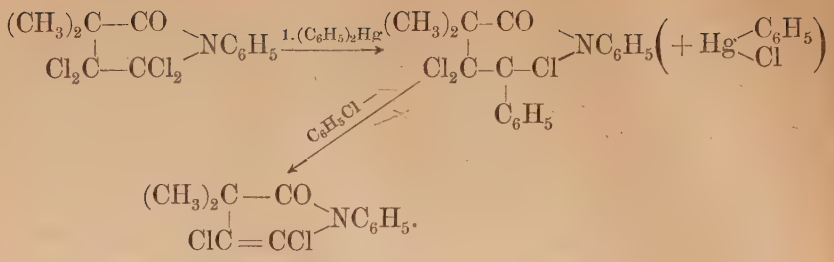
Der Beweis hierfür müsste sich beibringen lassen durch Aufspaltung des Körpers, die mir bisher nicht gelang.

1) Vgl. B. B. **21**, 1027, **20**, 2058 u. a. m.

e. Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Dimethyldichlorsuccinanildichlorid.

Da es mir nicht auf dem Wege der Reduktion gelungen war, die Chloratome, welche im Dimethyldichlorsuccinanildichlorid an Stelle des Carbonylsauerstoffs stehen, durch Wasserstoffatome zu substituiren und so zu einem der gewünschten Lactame zu kommen, so suchte ich die bezeichneten Chloratome durch Phenylreste zu ersetzen, wozu Quecksilberdiphenyl verhelfen konnte. Ich konnte hoffen, durch Einwirkung von 2 Mol. $Hg(C_6H_5)_2$ auf das Tetrachlorid $\alpha\alpha$-Dimethyl-$\beta\beta$-dichlor-$\gamma\gamma$-diphenylanilidobuttersäurelactam zu erhalten. Aber die Phenylreste wirkten ebenso ein, wie der Wasserstoff bei dem Reduktionsversuch.

Tetrachlorid und Quecksilberdiphenyl wurden im Verhältnis von 1 zu 2 Molekülen in trockenem Benzol gelöst, die Lösung in ein Rohr eingeschmolzen und einige Tage auf eine Temperatur von 170—180° erhitzt. Nach dieser Zeit vermehrte sich die Abscheidung an Quecksilberphenylchlorid nicht mehr. Das letztere wurde durch Filtrieren von der gelbgefärbten Benzollösung getrennt, und es ergab sich, dass nur die Hälfte des angewandten Quecksilberdiphenyls umgewandelt worden war. Das Filtrat wurde zur Trocknis gebracht, das unveränderte Quecksilberdiphenyl durch Aufnehmen des Rückstandes mit kaltem Alkohol und Abfiltrieren entfernt. Diese Behandlung musste nochmals wiederholt werden. Aus der quecksilberfreien Lösung krystallisierte dann in Blättchen ein Körper, der sich durch seinen Schmelzpunkt 99°, sowie durch sein Verhalten gegen Eisessig, durch welchen er in das bei 163° schmelzende $\alpha\alpha$-Dimethyl-a_1-chlorsuccinanil übergeführt wurde, als $\alpha\alpha$-Dimethyl-$\beta\gamma$-chlor-γ-anilidoisocrotonsäurelactam kennzeichnete. Folgendes Schema giebt den wahrscheinlichen Verlauf der Reaktion:



Chlorbenzol, das hierbei auftreten musste, konnte ich jedoch nicht fassen.

III. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinimid.

Die bisher in der angegebenen Weise mit Fünffach-Chlorphosphor in Reaction gebrachten Imide zeichnen sich dadurch aus, dass ihr Imidwasserstoff durch die Phenylgruppe ersetzt ist. Es war von Interesse zu untersuchen, ob und in welcher Weise sich die Einwirkung abändern würde, wenn dieser Wasserstoff verfügbar blieb. Derselbe konnte sich gegebenen Falls mit einem benachbarten Chloratom als Chlorwasserstoff abspalten und somit eine doppelte Kohlenstoffstickstoffbindung eintreten, wie man sie in Pyridin annimmt. Dieses Thema ist übrigens bereits früher von verschiedenen Seiten in Angriff genommen worden.

Bernheimer[1]), in Körners Laboratorium, suchte eine Synthese von Pyridinderivaten aus der Glutarsäure zu bewerkstelligen, indem er PCl_5 auf Glutarimid einwirken liess. Die Reaction wird nach seinen Angaben bei 50—60° schon sehr energisch. Durch Petroläther wird aus dem Reaktionsprodukt ein krystallinischer Körper extrahiert, der durch Wasserdampfdestillation gereinigt auf die Formel $CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2-CCl_2\diagdown\\ \diagdown CH_2-CCl\diagup\end{matrix}N$ stimmende Zahlen

1) Gaz. chim. (1882) **12**, 281.

giebt. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wurde daraus eine Verbindung erhalten, deren Analysen und Verhalten annähernd auf Monochlorpyridin stimmen.

Zum Teil andersartige Resultate erhielten Ira Remsen und C. Palmer[1]) bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Derivate des Benzoylsulfinids (Saccharins), eines den Imiden der zweibasischen Carbonsäuren verwandten Körpers.

Aus dem Kaliumsalz eines Benzoylcarbonsulfinids bildete sich dabei: $C_6H_3\begin{cases}SO_2\\CCl_2\\COCl\end{cases}N.POCl_2$, und zwar schon bei Wasserbadtemperatur; wogegen Brombenzoylsulfinid beim Erhitzen mit PCl_5 wahrscheinlich einen Körper folgender Constitution liefert: $C_6H_3Br\begin{cases}SO_2\\CCl\end{cases}N$, welcher mit Alkohol zersetzt eine Äthylverbindung giebt, von der es zweifelhaft ist, ob sie die Constitution eines substituirten Säureimids oder die eines Alkoholäthers hat.

Hierher zu rechnen ist auch die Einwirkung von PCl_5 auf Benzoylenharnstoff $C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\NH-CO\end{cases}$, welche nach Versuchen von W. Abt[2]) bei einer Temperatur von 160° $C_6H_3\begin{cases}CCl=N\\N=CCl\end{cases}$ Dichlorchinazolin ergiebt, das mit Wasser wieder den Benzoylenharnstoff bildet.

Auch der einfachste Vertreter der Imide zweibasischer Säuren[3]), das Succinimid, ist, wie bereits Eingangs erwähnt wurde, schon von Bernthsen und Buch[4]) der Behandlung mit Phosphorpentachlorid unterzogen worden, und zwar in der Absicht aus Körpern von der erwarteten

---

1) Amer. chem. Journ. (1884—85) **6**, 274 u. (1886) **8**, 233.
2) Journ. f. pr. Ch. **39**.
3) Von dem noch wenig bekannten Oximid abgesehen.
4) B. B. (1880) **13**, 1048.

Constitution: $\begin{matrix} CH_2-CCl_2 \\ | \\ CH_2-CCl \end{matrix}\!\!>\!N$ oder $\begin{matrix} CH_2-CCl_2 \\ | \\ CH_2-CCl_2 \end{matrix}\!\!>\!NH$ durch Reduktion zu Pyrrolderivaten zu gelangen. — Die Autoren bemerken, dass die Reaktion hier schon in der Kälte eintritt und nur sehr mässiger Wärmezufuhr zur Beendigung bedarf. Sie erwärmen ein Gemisch von 5 gr Succinimid mit 20 gr PCl_5 gelinde im Wasserbad. Das Reaktionsprodukt, eine schwärzlich-grüne Flüssigkeit, wird mit Petroläther versetzt und dadurch eine halbflüssige Masse gefällt. Aus der Phosphorchloride enthaltenden Petrolätherlösung krystallisiert in breiten Nadeln ein Körper, der aus Benzol umkrystallisiert gut ausgebildete Prismen vom Schmp. 145—148° ergiebt und beim Kochen mit Wasser und HgO einen von Succinimidquecksilber verschiedenen Körper liefert. Die Chloride reagiren energisch mit jodwasserstoffsaurem Eisessig. — Dieses sind die wesentlichsten Angaben in der citierten Abhandlung; Analysen sind nicht angeführt. Die Autoren haben, obgleich sie sich eine weitere Ausarbeitung der Resultate vorbehielten, keine weiteren Publikationen in dieser Richtung folgen lassen. — Es war daraus wohl schon abzunehmen, dass die Reaktion eine wenig ergiebige sei. Ich habe dies bei Aufnahme der Versuche bestätigt gefunden. Im Gegensatz zu den glatten Vorgängen und guten Ausbeuten bei den bisher studierten Körpern, konnte ich bei der Succinimid-Phosphorpentachlorid-Reaktion zu keinem der entstehenden Produkte in einigermassen ausgiebiger Menge gelangen trotz der mannigfachsten Abänderung der Reaktionsbedingungen.

Mittels der bisher gemachten Erfahrungen, sowie durch Angreifen des Themas von einer anderen Seite gelang es mir jedoch zur sicheren Erkenntniss der Konstitution einiger der hierbei auftretenden Körper zu kommen.

Suspendiert man 10 gr absolut trockenes und reines Succinimid mit getrocknetem Chloroform und setzt allmählich 80 gr (4 Mol.) möglichst reines Phosphorpenta-

chlorid zu unter gelindem Erwärmen im Wasserbad, so geht die Reaktion unter Chlorwasserstoffabspaltung ruhig vor sich. Trotzdem wird die Masse nach und nach vollkommen dunkel; letzteres ist auch der Fall, wenn man die Reaktion vollkommen in der Kälte verlaufen lässt. Ist alles PCl_5 verbraucht, so werden Chloroform und Phosphorchloride unter vermindertem Druck abdestilliert. Steigert man darauf die Badetemperatur, so geht bei 89—91° unter 11 mm Druck ein schwach gelb gefärbtes Öl über. Steigt dann das Thermometer im Destillationskolben weiter, so bricht man die Destillation ab, wäscht den Rückstand mit Petroläther, und nimmt ihn dann mit trockenem, heissem Benzol auf und filtrirt. Aus der Benzollösung krystallisiert ein Körper, den man nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol in breiten Nadeln vom Schmp. 147—148° erhält. Er ist leicht löslich in Äther, etwas schwerer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. Durch Alkohol, Liegen an feuchter Luft oder in nicht vollkommen trockenen Lösungsmitteln geht er unter HCl-abspaltung in das bei 179° schmelzende, aus Wasser charakteristisch krystallisierende Dichlormaleïnimid über. — Da der Körper sich durch dieses sein Verhalten als identisch erweist mit einem in gleich näher zu beschreibender Weise aus Dichlormaleïnimid + 1 Mol. PCl_5 erhaltenen Produkt, so ist ihm die Formel eines Dichlormaleïnimiddichlorides zuzuschreiben: $\begin{matrix}CCl-CO\\ \|\\ CCl-CCl_2\end{matrix}\!\!>\!NH$, dessen Bildung sich ganz derjenigen des Dichlormaleïnanildichlorides anschliesst. — Identisch ist der so gewonnene Körper sehr wahrscheinlich auch mit der von Bernthsen und Buch beschriebenen bei 145—48° schmelzenden Verbindung, die ebenfalls aus Benzol in breiten Nadeln krystallisiert, für welche die genannten Autoren keine Formel mittheilen.

Was das bei 89—91° siedende Öl anbetrifft, welches man seiner leichten Flüchtigkeit halber, stets auch bei

weniger vorsichtig geleiteter Operation gewinnen kann, so giebt dasselbe ebenfalls unter dem Einfluss von Alkohol, feuchter Luft oder beim Kochen mit Wasser Dichlormaleïnimid und ist identisch mit einem aus Dichlormaleïnimid mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid dargestellten Körper, dem wahrscheinlich die Constitution $\begin{matrix} CCl-CCl \\ \| \\ CCl-CCl_2 \end{matrix} \!\!> N$ zukommt.

Auch die Bildung dieser Verbindung erklärt sich leicht in folgender Weise:

$$\begin{matrix} CCl-CO \\ \| \\ CCl-CCl_2 \end{matrix} \!\!> NH \xrightarrow{PCl_5} \begin{matrix} CCl-CCl_2 \\ | \\ CCl-CCl_2 \end{matrix} \!\!> NH(+POCl_3)$$

$$\xrightarrow{HCl} \begin{matrix} CCl-CCl \\ \| \\ CCl-CCl_2 \end{matrix} \!\!> N.$$

Ausser diesen Körpern konnte ich durch weiteres Destillieren unter vermindertem Druck meist noch eine gewisse Menge anderer ölförmiger und halbfester Produkte gewinnen, mit denen ich mich jedoch nicht weiter zu beschäftigen habe. Daneben treten stets harzige Schmieren auf. — Diese tiefgreifende Einwirkung von Phosphorpentachlorid scheint auch den höheren Homologen des Succinimids zuzukommen. Wenigstens erhält auch Bernheimer[1]) aus Glutarimid mit PCl_5 ‚un liquido oscuro', aus dem er mit Petroläther Schmieren fällt.

Um die oben beschriebenen Chloride in besserer Ausbeute zu erhalten, musste ich zu einem anderen Verfahren greifen, das in der Einwirkung von PCl_5 auf Dichlormaleïnimid bestand.

---

1) loco citato.

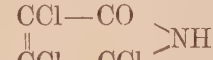
IV. Dichlormaleïnimid mit Phosphorpentachlorid.

Ciamician und Silber[1]), welche durch Behandlung des Perchlorpyrocolloktochlorides mit verdünnter Essigsäure zuerst das Dichlormaleïnimid erhalten haben, geben in derselben Abhandlung eine Darstellungsmethode an, welche, obgleich etwas zeitraubend, zur Darstellung grösserer Mengen dieses Körpers sich gut eignet. — Es wird danach in geschmolzenes Succinimid bei 160° 20 Stunden lang ein trockener Chlorstrom geleitet. An die oberen, kälteren Teile des geräumig gewählten Kolbens sublimiert dann allmählich ein Gemenge von Mono- und Dichlormaleïnimid. Um eine befriedigende Ausbeute an Letzterem zu erhalten, darf man nach Ciamicians Angabe nicht mehr als 25 gr Succinimid in Reaktion nehmen. Praktisch fand ich es, das in den ersten Stunden Sublimierende, das grösstenteils nur aus Monochlormaleïnimid besteht, immer wieder herabzuschmelzen. Auch haben wir das jedesmalige Zerbrechen der Kolben, um das Sublimat von dem harzigen Rückstand zu trennen, wie es Ciamician angiebt, vermieden, indem wir nach Beendigung der Einwirkung den Kolben durch einen doppelt durchbohrten Stopfen, durch welchen ein kürzeres und ein längeres, in den Kolben hineinragendes Glasrohr ging, verschlossen, ihn darauf umkehrten, mittels Schlauch und Trichter heisses Wasser einführten und auf diese Weise das Sublimat quantitativ herausspülten. Aus 25 gr Succinimid konnte ich 17 gr reines Dichlormaleïnimid erhalten.

---

1. Dichlormaleïnimid mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid.

Dichlormaleïnimiddichlorid:

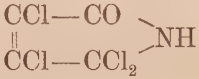


Um Dichlormaleïnanil mit PCl_5 zur Umsetzung zu bringen, bedarf es hoher Temperatur und langer Ein-

1) B. B. (1883) **16**, 2393.

wirkung [1]); das resultierende Reaktionsprodukt besteht dann aus einem Gemisch von Tetrachlorbernsteinsäureanil und Dichlormaleïnanildichlorid.

Erhitzt man dagegen ein Gemisch von 8 gr Dichlormaleïnimid und 10 gr Phosphorpentachlorid (1 Mol.) im Einschmelzrohr 2—3 Std. auf 160°, so ist alles Dichlormaleïnimid umgesetzt. Der Röhreninhalt besteht aus einer mit Flüssigkeit durchtränkten Krystallmasse, die, besonders wenn vorher etwas Phosphoroxychlorid zugesetzt worden war, oft schön ausgebildete Krystallindividuen aufweist. Die Röhren öffnen sich gewöhnlich mit nur geringem Druck. Man füllt sie mit trockenem Petroläther auf, in welchem der gebildete Körper unlöslich ist, wodurch noch in $POCl_3$ Gelöstes zum Teil ausgefällt wird, filtriert und wäscht mit Petroläther nach. Die auf dem Filter bleibenden Krystalle sind dann schon fast farblos und rein, der Schmelzpunkt fällt jedoch öfters noch zu niedrig aus. Die Ausbeute beträgt 8—9 gr, also 80—85 % der Theorie. Krystallisiert man aus Benzol um, so erhält man in breiten Nadeln ganz reines Dichlormaleïnimiddichlorid:



vom Schm.-P. 147—148°; erhitzt man im Kapillarröhrchen noch über die Schmelztemperatur, so tritt bald eine dunklere Färbung und teilweise Zersetzung ein. Aus verdünnter abs. ätherischer Lösung kann man den Körper in schön ausgebildeten Prismen erhalten, die jedoch an der Luft in kürzester Zeit verwittern.

Ich erhielt folgende Zahlen bei den Analysen, von denen die erste mit dem noch nicht umkrystallisierten Körper ausgeführt wurde.

1. 0,1515 gr Subst. ergaben 0,3977 AgCl
2. 0,2358 „ „ „ 0,1885 CO_2
   0,2358 „ „ „ 0,0165 H_2O

---

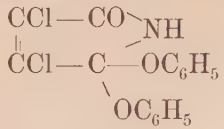
1) Nach bisher noch unveröffentlichten Versuchen von Anschütz und Beavis.

3. 0,4490 gr Subst. ergaben 1,173 AgCl
4. 0,5620 „ „ „ 33 ccm N
(763 mm Druck, 28° C.)

Berechnet für:		Gefunden:			
C_4HCl_4NO		1.	2.	3.	4.
C	21,71 %	—	21,79	—	—
H	0,45	—	0,76	—	—
Cl	64,25	65,09	—	64,58	—
N	6,33	—	—	—	6,39
O	7,24	—	—	—	—
	99,98.				

Wie schon oben ausgeführt wurde, kann man diesen Körper auch direkt aus Succinimid mittels PCl_5 erhalten. Aus Dichlormaleïnimid vollzieht sich seine Bildung einfach in der Weise, dass eins der Carbonylsauerstoffatome unter $POCl_3$-Bildung durch 2 Chloratome verdrängt wird. — Diese beiden Chloratome sind sehr leicht beweglich in z. B. weit höherem Maasse, als das bei den entsprechenden Anildichloriden der Fall ist. Das zeigt sich besonders in dem leichten Rückgang in Dichlormaleïnimid durch Spuren von Feuchtigkeit in der umgebenden Luft oder den Lösungsmitteln. Auch mit Alkoholen habe ich nur dieses erhalten können, nicht den von Anschütz und Beavis dargestellten Alkoxylderivaten analoge Verbindungen.

Diphenoläther des Dichlormaleïnimids:



Phenol aber führte auch hier zum Ziel. Bringt man zu der absolut-ätherischen Lösung von Dichlormaleïnimiddichlorid Phenol in der auf 2 Mol. berechneten Menge, so findet schon in der Kälte eine HCl-Abspaltung statt, und es scheidet sich ein fester Körper ab. Abfiltriert und

mit Äther gewaschen stellt er glänzende kleine Nädelchen dar, welche bei 170° unter vollkommener Zersetzung schmelzen. — Auf diesem Wege ist die Reaktion jedoch nicht ganz zu Ende zu führen. Man wendet am besten auch hier trockenes Xylol als Verdünnungsmittel an und erwärmt auf 70—80°, solange noch HCl entweicht; es scheidet sich schon in der Wärme das Diphenolat aus, in siedendem Xylol geht es jedoch in Lösung und krystallisiert beim Erkalten in Nadeln. Andre Lösungsmittel, wie Chloroform, Äther, Benzol lösen selbst in der Siedehitze noch schwer; aus einer heiss gesättigten Benzollösung krystallisiert der Diphenoläther beim Erkalten flockig, mikrokrystallinisch heraus. Durch Einwirkung von Alkohol in der Wärme und bei Zutritt von Feuchtigkeit wird er leicht zu Dichlormaleïnimid verseift. Die Analysen der aus Xylol und Benzol mehrmals umkrystallisierten, bei 100° getrockneten Substanz ergaben von:

1. 0,2562 gr Subst. 0,5344 CO_2
   0,2562 „ „ 0,0795 H_2O
2. 0,2271 „ „ 0,195 AgCl
3. 0,5553 „ „ 20,7 ccm N
   bei 760 mm Druck; 15° C. t.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{16}H_{11}Cl_2NO_3$		1.	2.	3.
C	57,14	56,82	—	—
H	3,27	3,44	—	—
Cl	21,13	—	21,22	—
N	4,17	—	—	4,38
O	14,28	—	—	—
	99,99.			

Dichlormaleïnimidanil:

$$\begin{matrix} CCl-CO \\ \| \\ CCl-C \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown NC_6H_5 \\ = \\ \diagup NC_6H_5 \end{matrix}$$

Die Einwirkung von Anilin auf das Dichlormaleïnimiddichlorid geht ebenfalls bereits in der Kälte, und

zwar sehr energisch, vor sich. Nimmt man die Reaktion in ätherischer Lösung vor, so scheidet sich bei Zugabe von Anilin sofort Anilinchlorhydrat aus unter spontaner Erwärmung bis zum Sieden des Äthers. Auch hier wieder verläuft die Reaktion in der Weise, dass der Anilrest an die Stelle zweier Chloratome tritt. Wird die gelbgefärbte ätherische Lösung nach Abfiltrieren des Anilinsalzes eingedunstet, so krystallisiert in feinen, verfilzten Nadeln das Dichlormaleïnimidanil: $\begin{matrix} CCl-CO \\ \| \\ CCl-C \end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix} NH \\ \\ =NC_6H_5 \end{matrix}$. Es ist leicht löslich in Äther, warmem Alkohol und Eisessig; aus letzterem wird es zweckmässig umkrystallisiert. Die Analysen gaben folgende Zahlen:

1. 0,1896 gr Subst. ergaben 0,3497 CO_2
   0,1896 „ „ „ 0,0495 H_2O
2. 0,1505 „ „ „ 0,1850 AgCl
3. 0,3828 „ „ „ 36,5 ccm N
   bei 771 mm Druck; 11,5° C. t.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{10}H_6Cl_2N_2O$		1.	2.	3.
C	49,79	50,05	—	—
H	2,49	2,90	—	—
Cl	29,46	—	30,03	—
N	11,61	—	—	11,58
O	6,63	—	—	—
	99,98.			

Das Dichlormaleïnimidanil ist in kaltem wie heissem Wasser vollkommen unlöslich; in warmer Sodalösung jedoch, sowie in kaltem Barytwasser giebt es beim Schütteln eine Lösung, welche eine gelbe Färbung behält. Aus dieser Lösung wird durch Mineralsäuren das Anilimid unverändert wieder ausgefällt. Leitet man Kohlensäure in die Barytlösung, so fällt ein Gemenge von Bariumcarbonat und Anilimid nieder.

Für die Einwirkung von Basen auf diesen Körper liegen verschiedene Möglichkeiten vor. Entweder konnte

ähnlich wie im Succinimid das Wasseratom der Imidgruppe durch das Metall ersetzt worden sein, oder aber der Körper verhielt sich wie im Lactam und es lag in der Lösung das Bariumsalz einer Amidinsäure von folgender Constitution: $\begin{matrix} CCl-COOH \\ \| \\ CCl-C-NN_2 \\ \quad\quad\quad\quad \backslash \\ \quad\quad\quad\quad NC_6H_5 \end{matrix}$ vor, welche in Freiheit gesetzt, sofort unter Wasserabspaltung sich wieder zum Ringe schloss [1]). Dieses letztere Verhalten würde sich auch in gewisser Beziehung anschliessen an die von Tiemann und Garny [2]) bei dem Succinimidoxim gemachten Erfahrungen, welches sich ebenfalls aus Verbindungen wie: $\begin{matrix} CH_2-C=N(OH) \\ | \quad\quad\quad \backslash NH_2 \\ CH_2-CO-NH_2 \end{matrix}$ unter Ammoniakabspaltung und Ringschliessung sehr leicht bildet.

Versetzt man die Lösung des Bariumsalzes, welche beim Eindampfen nur einen syrupösen Rückstand hinterlässt, mit Silbernitrat, so wird ein Silbersalz als schwach gelbliches Pulver gefällt. Da die Entfernung des überschüssigen Baryts [3]) aus der Lösung aus oben angegebenen Gründen nicht möglich war, auch ein Umkrystallisieren des gewonnenen Silbersalzes wegen seiner geringen Löslichkeit nicht stattfinden konnte, gelang es mir nicht dasselbe in einwurfsfreier Reinheit darzustellen. Einige Silberbestimmungen lassen indessen darauf schliessen, dass ich das Silbersalz einer Amidinsäure vor mir habe:

1) 0,3249 gr Subst. ergaben 0,0934 Ag.
2) 0,4470 „ „ „ 0,1238 Ag.

---

1) Falls der Ring durch das Barythydrat überhaupt aufgespalten war; man könnte vielleicht eine Anlagerung des $Ba(OH)_2$ an die doppelte Bindung des Carbonylsauerstoffs oder des Anilrestes annehmen.

2) B. B. **24**, 3420.

3) Durch CO_2 oder Schwefelsäure.

Berechnet für:		Gefunden:	
$CCl-COOAg$ $\|$ $CCl-CNH_2$ $\backslash$ NC_6H_5	$CCl-CO$ $\|$ $CCl-C=NC_6H_5$	1.	2.
Ag 29,5 %	31,03	28,75	29,71.

Die Reduktion des Dichlormaleïnimiddichlorides, welche zum Lactam der γ-Amidobuttersäure, dem Pyrolidon führen müsste, hat bisher noch keine greifbaren Resultate ergeben. Ich erhielt durch Einwirkung von Natriumamalgam und Eisessig in der schon oben beschriebenen Weise auf das Chlorid stets nur eine geringe Menge eines Öles, das vielleicht das Lactam enthielt — wenigstens gab die salzsaure Lösung mit Platinchlorid ein krystallinisches Doppelsalz [1]) — aber doch kein einheitlicher Körper war.

Jedenfalls hann man hoffen durch Einführung grösserer Mengen des Chlorides in die Reaktion, als mir bisher zu Gebote standen — ich wandte 30—40 gr an —, das Pyrolidon herausarbeiten zu können.

---

2. Dichlormaleïnimid mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid.

Pentachlorpyrrol: C_4Cl_5N.

Als Nebenprodukt bei der Einwirkung von 4 Mol. PCl_5 auf Succinanil haben Anschütz und Beavis [2]) das Phenyltetrachlorpyrrol erhalten, dessen Bildung wohl am einfachsten sich so erklärt, dass nach Ersatz der beiden Carbonylsauerstoffatome durch Chlor die HCl-Abspaltung und Cl_2-Anlagerung von beiden Seiten nach den Methylengruppen hin sich erstreckt.

Auch mir ist es gelungen, wie oben ausgeführt, aus den Produkten der Reaktion von PCl_5 auf Succinimid

---

1) Vergl. Gabriel B. B. **22**, 3335.

2) Nach bisher noch unveröffentlichten Versuchen.

einen sauerstofffreien Körper zu erhalten, den ich anfangs, in Analogie mit dem von A. und B. dargestellten Produkt als Pentachlorpyrrol auffasste.

Diese selbe Verbindung konnte ich in guter Ausbeute durch Einwirkung von 2 Mol. PCl_5 auf Dichlormaleinimid gewinnen.

8 gr Dichlormaleïnimid werden mit 20 gr PCl_5 wiederum im Einschmelzrohr 3—4 Stunden auf 160° erhitzt. Der Röhreninhalt bestand dann aus einer klaren gelben Flüssigkeit, die sich beim Stehen rot und schliesslich immer dunkler färbt, wohl auch feste Körper abscheidet. Beim Öffnen der Rohre entweicht Chlorwasserstoff. Das Produkt wird der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Es geht dabei zunächst Phosphoroxychlorid über; darauf destilliert zwischen 90 bis 95° (12 mm) eine hellgelbe Flüssigkeit, deren Siedepunkt nach nochmaligem Fraktionieren bei 90,4° (10 mm) liegt. Der Kolbenrückstand enthält dann noch geringe Mengen Dichlormaleïnimiddichlorid und höher chlorierte Produkte. Aus 8 gr Dichlormaleïnimid erhielt ich 7—9 gr der Flüssigkeit. Ihre Dämpfe greifen Augen und Nasenschleimhäute an; an der Luft bedeckt sie sich bald mit einer krystallinischen Kruste. In kaltem Wasser unlöslich ist sie mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Beim Kochen mit Wasser am Rückflusskühler geht sie in Lösung, und es krystallisieren beim Erkalten die langen Nadeln des Dichlormaleïnimids heraus. Versetzt man die Flüssigkeit mit wenig Alkohol, so tritt heftige Reaktion ein unter starker Wärmeentwickelung und Entweichen von Chlorwasserstoff. Aber auch hier findet nur der Rückgang zu Dichlormaleïnimid statt.

Auch Anilin reagiert stark unter HCl, $C_6H_5NH_2$-Abscheidung mit der ätherischen Lösung des Chlorides. Zugleich mit dem Anilinsalz scheidet sich dabei ein rotbraunes Pulver ab, aus welchem auch der Rückstand der ätherischen Lösung besteht. Es ist in Wasser unlöslich, und wurde daher durch Ausschütteln mit Wasser von

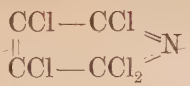
dem salzsauren Anilin getrennt. Auch in den sonstigen üblichen Lösungsmitteln ist seine Löslichkeit eine geringe; es scheint kein einheitlicher Körper zu sein, ich habe mich daher nicht weiter damit beschäftigt.

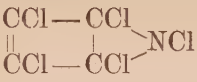
Die Analysen der Flüssigkeit gaben folgende Zahlen:

1) 0,4642 gr Subst. gaben 0,3397 CO_2
   0,4542 „ „ „ 0,0075 H_2O
2) 0,1692 „ „ „ 0,5100 AgCl
3) 0,0749 „ „ „ 0,2242 AgCl
4) 0,3336 „ „ „ 17,8 ccm N
   bei 741,5 mm Dr.; 8,5° C.

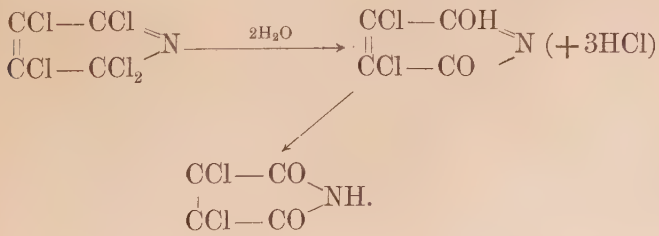
Berechnet für:		Gefunden:			
	C_4Cl_5N	1.	2.	3.	4.
C	20,04%	19,96	—	—	—
H	0,00	0,18	—	—	—
Cl	74,12	—	74,4	74,06	—
N	5,84	—	—	—	5,42
	100,00				

Der hier angegebenen empirischen Formel würden sich folgende beiden Strukturformeln anschliessen:

I) 

II) 

von denen die erste sich einfach erklären lässt dadurch, dass die Sauerstoffatome im Dichlormaleïnimid durch 4 Chloratome verdrängt werden, worauf sich eines der Chloratome mit dem Imidwasserstoff als Chlorwasserstoff abspaltet. Der Rückgang in Dichlormaleïnimid unter dem Einfluss von Wasser ist dann folgender:



Es ist jedoch in Erwägung zu ziehen, dass die Atom-

gruppe $\begin{matrix}-CCl\\-CCl_2\end{matrix}\!\!>\!N$ sich umlagern könnte in die symmetrische $\begin{matrix}-CCl\\|\\-CCl\end{matrix}\!\!>\!NCl$. Wir hätten dann ein wahres Pyrrolderivat vor uns und zwar ein Perchlorpyrrol. Sein Auftreten würde in dem oben erwähnten Phenyltetrachlorpyrrol eine gewisse Analogie finden. Auch spricht für die Formel die Thatsache des Überganges in Tetrachlorpyrrol bei der Reduktion. — Der Körper $\begin{matrix}CCl-CCl\\\|\quad\;|\\CCl-CCl\end{matrix}\!\!>\!NCl$ würde sich den Chlorimiden der Benzolgruppe anreihen. Auch in der Fettreihe glaubt Bender[1]) derartige am Stickstoff chlorsubstituirte Imide durch Einwirkung von Chlorkalk und Salzsäure erhalten zu haben. Er beschreibt ein Acetanilidchlorid: $C_6H_5N\begin{matrix}CO.CH_3\\Cl\end{matrix}$, das beim Kochen mit Wasser beständig ist, und sogar ein Succinimidchlorid: $\begin{matrix}CH_2-CO\\|\quad\;\;|\\CH_2-CO\end{matrix}\!\!>\!NCl$, eine nach den im Vorhergehenden geschilderten Erfahrungen über die Einwirkung von PCl_5 und Chlor auf Succinimid und Dichlormaleïnimid etwas fragwürdige Verbindung[2]).

Der Übergang zum Dichlormaleïnimid lässt sich freilich auf einfache Weise bei Annahme der Perchlorpyrrolformel nicht erklären. — Es dürfte daher doch wohl die erste der angeführten Formeln die wahrscheinlichere sein.

Tetrachlorpyrrol:

$$\begin{matrix}CCl-CCl\\\|\quad\;|\\CCl-CCl\end{matrix}\!\!>\!NH.$$

Von besonderem Interesse war mir die Reduktion dieses Körpers. Ich durfte hoffen hierbei zu einem Hydropyrrol zu kommen, eine Aussicht, welche schon Bernth-

1) B. B. **19**, 2273.

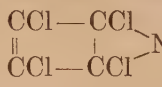
2) Vgl. auch den Chlorimidokohlensäureester.

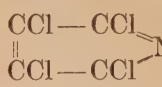
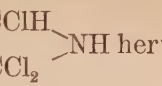
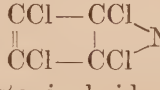
sen und Buch zur Aufnahme ihrer Versuche zur Chlorierung des Succinimid bewogen hatte.

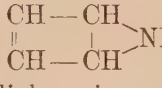
Mit einer gesättigten Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig reagiert das Pentachlorpyrrol, wie ich den Körper der Kürze halber noch weiter bezeichnen will, sehr energisch unter Jodabscheidung und Wärmeentwickelung. Ich wandte jedoch schliesslich auch hier wieder das bei diesen Chloriden schon mehrfach befolgte Verfahren der Reduktion mit Eisessig und Na-amalgam an. Die Menge des anzuwendenden Amalgams wurde so berechnet, dass alles Chlor herausgenommen und die doppelten Bindungen gesättigt werden konnten. Es entwich sehr bald unabsorbierter Wasserstoff und die ätherische Lösung färbte sich rötlich. Ich liess jedoch, um die Reaktion möglichst zum Ende zu führen, bis zur Aufzehrung alles Amalgams stehen, was 10—12 Tage dauerte. Nach dieser Zeit wurde vom Natriumacetat abfiltriert, und die ätherische Lösung verdunstet. Es blieb eine dunkle Masse zurück, welche der Wasserdampfdestillation unterworfen wurde. Es ging mit den Dämpfen ein Öl über, welches fest wurde und vom Destillat teils mechanisch, teils durch Ausäthern getrennt und darauf durch Sublimieren zwischen Uhrgläsern vollkommen gereinigt werden konnte. Man erhält so einen Körper, der sich durch sein Verhalten mit dem von Ciamician und Silber[1]) aufgefundenen Tetrachlorpyrrol identisch erweist. Er ist leicht flüchtig und bildet glänzende feine Blättchen, welche bei 110° unter Zersetzung schmelzen. In conc. Schwefelsäure giebt er eine braune klare Lösung, aus der durch Wasser ein grüner Niederschlag gefällt wird, der sich in Kalilauge mit orangegelber Farbe löst. — Die Ausbeute war eine schlechte, was sich daraus erklärte, dass ein Teil des gleich bei Beginn der Reaktion sich bildenden Tetrachlorpyrrols während des langen Stehens verkohlt war. Denn das Tetrachlorpyrrol, obwohl gegen Reagentien äusserst be-

1) B. B. **16**, 2310 (1883).

ständig, hat nach Ciamicians Angabe die Eigenschaft, sehr bald freiwillig zu verkohlen. Ein farbloses Präparat, welches in einem gut verschlossenen Gläschen sorgfältig vor Lichteinwirkung bewahrt wurde, hatte sich schon nach 24 Stunden gefärbt und war nach 4—5 Tagen vollkommen kohlig.

Der Vorgang der Reduktion ist am einfachsten, wenn man die Pentachlorpyrrolformel  annimmt, durch Wasserstoffsubstitution des am Stickstoff befindlichen Chloratoms zu erklären.

Aber auch aus der Formel  geht durch Wasserstoffaddition an die doppelte Bindung in normaler Weise  hervor, welches durch Chlorwasserstoffabspaltung  Tetrachlorpyrrol, giebt.

Man müsste in beiden Fällen eine Diagonalbindung im Tetrachlorpyrrol annehmen, entsprechend der Pyrrolformel  , welche mit der gewöhnlich gebräuchlichen immerhin rivalisieren darf[1]). Freilich ist ein direkter Übergang vom Tetrachlorpyrrol zum Pyrrol oder einfacheren Pyrrolderivaten in einwurfsfreier Weise noch nicht gelungen und somit ein Rückschluss von jenem auf dieses nicht zulässig.

---

3. Das Heptachlorid C_4Cl_7N von Ciamician und Silber.

Das Tetrachlorpyrrol wurde zuerst von Ciamician und Silber[2]) durch Reduktion mit Zink und Essigsäure aus einem Heptachlorid erhalten, welches sie ebenfalls

---

1) In Analogie mit der von Knops (Ann. **248**, 231) aus physikalischen Gründen aufgestellten Thiophenformel.

2) B. B. **17**, 554.

durch Einwirkung von PCl_5 auf Dichlormaleïnimid darstellten. Die Beschreibung[1]), welche die genannten Autoren von diesem Versuch geben ist kurz folgende: 4 gr Dichlormaleïnimid mit 20 gr (3 Mol.) Phosphorpentachlorid im Einschmelzrohr 20 Stunden auf 200° erhitzt geben ausser unverändertem PCl_5 eine rote Flüssigkeit. Das ganze Reaktionsprodukt wird in Wasser gebracht und mit Wasserdämpfen destillirt. Es bleibt neben harzigen Substanzen unverändertes Dichlormaleïnimid und Dichlormaleïnsäure zurück. Es destilliert ein Öl, das einen stechenden Geruch besitzt und beim Kochen mit Wasser wieder noch mit den Wasserdämpfen übergetriebenes Dichlormaleïnimid abgiebt. Das ungelöst bleibende Öl wird durch nochmalige Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Es ergiebt sich dann ein wachsartiger Körper vom Schmp. 70—73° und vom Siedepunkt 142° (20 mm Druck): das Heptachlorid C_4Cl_7N.

Es schien mir merkwürdig, dass bei dieser energischen Behandlung mit PCl_5 Dichlormaleïnimid in, wie es nach den Angaben den Anschein hat, nicht ganz unerheblichen Mengen unangegriffen bleiben sollte, während ich gefunden hatte, dass schon bei der Einwirkung nur eines Moleküles PCl_5 alles Dichlormaleïnimid umgesetzt wurde. Ich wiederholte daher den obigen Versuch, unterwarf jedoch die Reaktionsmasse, statt sie mit Wasser zu behandeln, der Destillation unter vermindertem Druck. Nach Entfernung der Phosphorchloride ging von 90—100° (u. 12 mm Druck) eine gelbe Flüssigkeit über die den stechenden Geruch des ‚Pentachlorpyrrols' und nach nochmaligem Fraktionieren auch dessen Siedepunkt 89—91° (11 mm) zeigte.

Unter weiterem Steigen des Thermometers gingen dann noch mehr ölartige Substanzen über, bis von 135—140° bei etwa 12 mm Druck ein in der Vorlage erstarrender Körper destillierte, der nach mochmaliger Destillation mit

---

1) l. c.

Wasserdämpfen die Eigenschaften des Heptachlorides von Ciamician und Silber zeigte. Aus 8 gr Dichlormaleïnimid erhielt ich jedoch auf diese Weise nur 2,5 Heptachlorid gegen 5 gr Pentachlorid. Der Kolbenrückstand war kohlig und rührte wohl eher von zersetztem Dichlormaleïnimiddichlorid als von dem beständigen Dichlormaleïnimid her. Wenn demnach Ciamician und Silber unter den Reaktionsprodukten Dichlormaleïnimid auffanden, so resultierte dasselbe augenscheinlich aus einer Zersetzung des Pentachlorpyrrols durch die Behandlung mit Wasser.

Das Letztere begleitete dann auch noch zum Teil das mit den Wasserdämpfen übergehende Öl und rief den stechenden Geruch desselben hervor, wurde aber durch weiteres Behandeln mit heissem Wasser wiederum in Dichlormaleïnimid übergeführt.

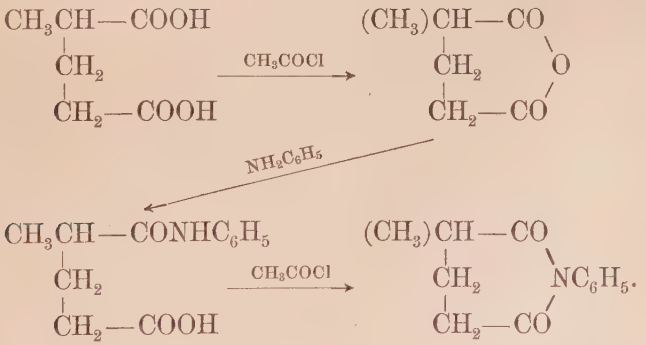
Eine bessere Ausbeute an dem Heptachlorid suchte ich nun dadurch zu erzielen, dass ich das Pentachlorid C_4Cl_5N mit 1 Mol. PCl_5 im Rohr erhitzte. Obgleich ich das Erhitzen 4—5 Tage bei Temperaturen von 230—260° fortsetzte, wurde doch nicht alles Phosphorpentachlorid aufgebraucht; die Reaktionsmasse blieb dabei vollkommen hell. Die fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck ergab von 7 gr angewandtem Pentachlorpyrrol 3 gr desselben unverändert wieder, darauf ging eine gewisse Menge anderer ölförmiger Produkte über, und ich gewann nur gegen 2 gr reines Heptachlorid. Es war also auch auf diesem Wege keine befriedigende Ausbeute zu erhalten.

Ciamician und Silber schreiben dem von ihnen dargestellten Körper die Constitution $\begin{matrix} CCl_2-CCl \\ | \quad \diagdown N \\ CCl_2-CCl_2 \end{matrix}$ zu. Diese Anschauung würde sich den von mir gemachten Erfahrungen gut anschliessen; sie würde eine Stütze bieten für die Auffassung des Pentachlorids C_4Cl_5N als $\begin{matrix} CCl-CCl \\ \| \quad \diagdown N, \\ CCl-CCl_2 \end{matrix}$

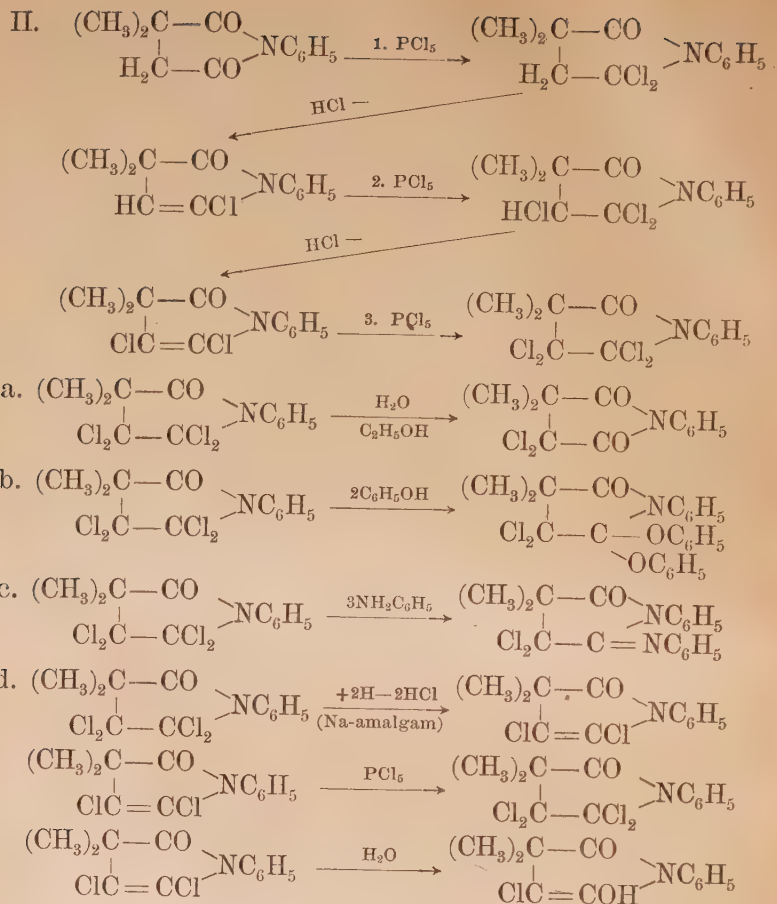
und das gleiche Verhalten beider Körper bei der Reduktion, sowie den Uebergang von dem einen zu dem anderen in ungezwungener Weise erklären lassen. Aber das Heptachlorid ist sehr beständig gegen die Einwirkung von Wasser, Essigsäure und sogar Kalilauge, während für das Pentachlorid die leichte Zersetzlichkeit durch diese Agentien gerade charakteristisch ist; ein Verhalten, das wohl kaum mit der Annahme der Atomgruppierung $\begin{matrix}-CCl \\ -CCl_2\end{matrix}\!\!>\!N$ in beiden Körpern in Uebereinstimmung gebracht werden kann. — Versuche zur Lösung der Frage habe ich bisher wegen Mangels an Material nicht unternommen. Man kann hoffen durch alkoholische Kaliumsulfhydratlösung, durch welche z. B. $CCl_3 - CCl_3$ zu $CCl_2 = CCl_2$ reduciert wird, das Heptachlorid in eine um 2 Chloratome ärmere Verbindung überzuführen, die dann mit dem von mir dargestellten Pentachlorid isomer oder identisch sein müsste, in welchem letzteren Falle sich durch weitere Zersetzung gleich Dichlormaleïnimid bilden müsste.

Ich will zum Schluss die wichtigsten der hier gewonnenen Resultate in einer Reihe von Schemata zusammenstellen:

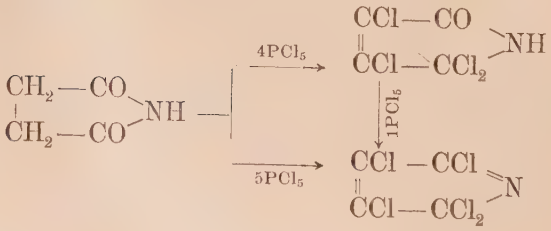
I.



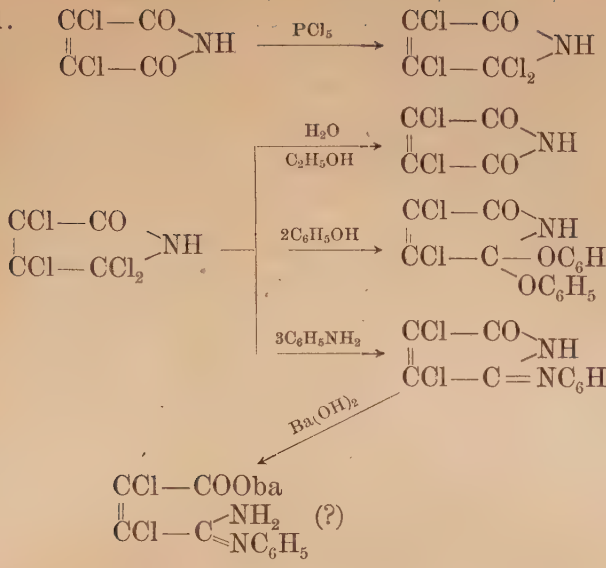
II.

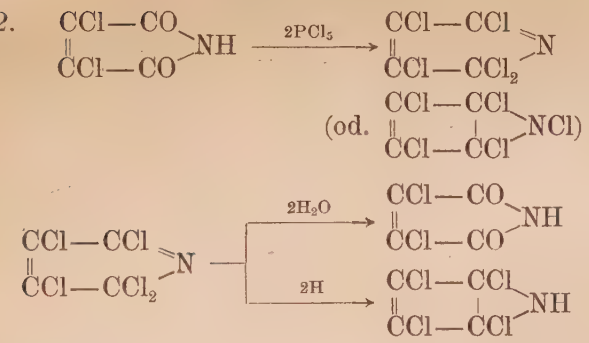

(CH3)2C—CO
H2C—CO
NC6H5
1. PCl5
(CH3)2C—CO
H2C—CCl2
NC6H5
HCl —
(CH3)2C—CO
HC=CCl
NC6H5
2. PCl5
(CH3)2C—CO
HClC—CCl2
NC6H5
HCl —
(CH3)2C—CO
ClC=CCl
NC6H5
3. PCl5
(CH3)2C—CO
Cl2C—CCl2
NC6H5
a.
(CH3)2C—CO
Cl2C—CCl2
NC6H5
H2O
C2H5OH
(CH3)2C—CO
Cl2C—CO
NC6H5
b.
(CH3)2C—CO
Cl2C—CCl2
NC6H5
2C6H5OH
(CH3)2C—CO
Cl2C—C
NC6H5
OC6H5
OC6H5
c.
(CH3)2C—CO
Cl2C—CCl2
NC6H5
3NH2C6H5
(CH3)2C—CO
Cl2C—C=NC6H5
NC6H5
d.
(CH3)2C—CO
Cl2C—CCl2
NC6H5
+2H—2HCl
(Na-amalgam)
(CH3)2C—CO
ClC=CCl
NC6H5
(CH3)2C—CO
ClC=CCl
NC6H5
PCl5
(CH3)2C—CO
Cl2C—CCl2
NC6H5
(CH3)2C—CO
ClC=CCl
NC6H5
H2O
(CH3)2C—CO
ClC=COH
NC6H5
(CH3)2C—CO
HClC—CO
NC6H5

III.


CH2—CO
CH2—CO
NH
4PCl5
CCl—CO
CCl—CCl2
NH
1PCl5
5PCl5
CCl—CCl
CCl—CCl2
N

VI.

1. 

2. 

3. $C_4Cl_5N \xrightarrow{PCl_5} C_4Cl_7N.$

I. Aus der α-Methylglutarsäure, gewonnen aus dem Produkt, welches bei Kondensation von α-Bromisobuttersäureester und Natriummalonsäureester in alkoholischer Lösung entsteht, wurde mit Acetylchlorid deren bisher unbekanntes Anhydrid, daraus mit Anilin die Anilsäure dargestellt, welche mit Acetylchlorid das Anil gab.

II. 3 Mol. PCl_5 reagieren glatt auf as-Dimethylsuccinanil unter Bildung von as-Dimethyldichlorsuccinanil-

dichlorid, rhombische Tafeln, die durch Feuchtigkeit und heissen Alkohol leicht übergehen in Dimethyldichlorsuccinanil; Phenol giebt in der Wärme den Diphenoläther eines Orthoderivates des as-Dimethyldichlorsuccinanils, der aus Benzol mit einem Krystallbenzol krystallisiert; Anilin giebt in der Kälte bei längerem Stehen as-Dimethyldichlorsuccindianil. Durch Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig entsteht $\alpha\alpha$-Dimethyl-$\beta\gamma$-dichloranilidoisocrotonsäurelactam, das unter Chloraddition leicht in das Tetrachlorid zurückgeht, wodurch es sich als Zwischenprodukt der as-Dimethylsuccinanil - Phosphorpentachlorid - Reaktion kennzeichnet; allmählich an feuchter Luft, schneller beim Kochen mit Essigsäure wird das Lactam in $C_{12}H_{12}ClNO_2$ übergeführt, welcher Körper wahrscheinlich Dimethylmonochlorsuccinanil ist.

III. Aus den Reaktionsprodukten der Einwirkung von 4 Mol. PCl_5 auf Succinimid, welche nicht einheitlich und glatt verlief, wurden Dichlormaleïnimiddichlorid, wahrscheinlich identisch mit einem von Bernthsen und Buch ähnlich erhaltenen Körper, und sogenanntes Pentachlorpyrrol isoliert.

IV. Beide Körper können auch mittels 1 bez. 2 Mol. PCl_5 aus Dichlormaleïnimid beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf 160° in guter Ausbeute gewonnen werden.

1. Dichlormaleïnimiddichlorid geht mit Wasser und Alkohol leicht in Dichlormaleïnimid, mit Phenol in Dichlormaleïnimiddiphenolat, mit Anilin in Dichlormaleïnimidanil über. Letzteres löst sich in Barytwasser, aus welcher Lösung Mineralsäuren und Kohlensäure unverändert Imidanil, Silbernitrat das Silbersalz vielleicht einer Amidinsäure ausfällen.

2. Das aus Succinimid und Dichlormaleïnimid entstehende Pentachlorid, ein dünnflüssiges Öl, dessen Dämpfe Augen und Nasenschleimhäute angreifen, geht ebenfalls durch Luftfeuchtigkeit, Kochen mit Wasser am Rückflusskühler, und besonders leicht durch Alkohol in Dichlor-

Name	Schmelzpunkt	Siedepunkt unter verm. Druck			Siedepunkt unter Barometerdruck
		Druck in mm	Badtemperatur	Siedepunkt	
as-Dimethylbernsteinsäure	140°	geht bei 180° in ihr Anhydrid über.			—
as-Dimethylbernsteinsäureanhydrid	26—28° [1]	10,5 [2]	122–123°	102—102,8°	—
		12 [1]	—	105°	226° [1]
as-Dimethylbernsteinanilsäure	167–168° [1]	—	—	—	—
as-Dimethylsuccinanil	85—86°	10,5 [2]	190–192°	175,2—175,6°	—
α-Methylglutarsäure	76°	wird beim Destillieren nur teilweise anhydrisiert.			—
α-Methylglutarsäureanhydrid	39—40°	10,5 [2]	160–162°	142,4—143,2°	282–283°
α-Methylglutaranilsäure	98°	—	—	—	—
α-Methylalutaranil	121°	9,5 [2]	215°	198—198,8°	—
as-Dimethyldichlorsuccinanildichlorid	86,5—87°	9 [2]	204–205°	191—192°	—
as-Dimethyldichlorsuccinanil	114°	10,5 [2]	204–207°	179—180,2°	—
as-Dimethyldichlorsuccinanildiphenolat	156—157°	—	—	—	—
as-Dimethyldichlorsuccindianil	129°	—	—	—	—
αα-Dimethyl-β-γ-chloranilidoisocrotonsäurelactam	99°	indifferent gegen hohe Temperaturen.			—
αα-Dimethyl-α_1-chlorsuccinanil	163°	—			—
Dichlormaleïnimiddichlorid	147—148°	teilweise Zersetzung.			—
Dichlormaleïnimid	179° [3]	sublimiert.			—
Dichlormaleïnimidiphenolat	170° unter Zersetzung	—	—	—	—
Dichlormaleïnimidanil	151—152°	—	—	—	—
Pentachlorpyrrol	flüssig	10,5 [2]	110°	90—90,4°	—
Heptachlorid C_4Cl_7N	wachsartig Schmp. 70-73° [1]	20	—	142° [3]	—

[1]) Kerp l. c. [2]) Anschütz. [3]) Ciamician u. Silber l. c.

maleïnimid über. Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig giebt Tetrachlorpyrrol.

3. Dieses Pentachlorid entsteht auch, wenn man das Dichlormaleïnimid in der von Ciamician und Silber angegebenen Menge und Weise mit PCl_5 behandelt, neben dem von diesen Forschern aufgefundenen Heptachlorid C_4Cl_7N: ein Umstand, den diese übersahen infolge ihrer Reinigungsmethode, durch welche das Pentachlorid in Dichlormaleïnimid zurückgeführt wurde. Das Heptachlorid C_4Cl_7N entsteht auch zum Teil durch langes Erhitzen von C_4Cl_5N mit 1 Mol. PCl_5.

Die physikalischen Konstanten dieser eben aufgeführten Körperreihe sind in vorstehender Tabelle zusammengestellt. Mehrere der Verbindungen konnten unter vermindertem Druck unzersetzt destilliert werden. Herr Prof. Anschütz hat die Liebenswürdigkeit gehabt die Siedepunkte dieser Körper unter möglichst einheitlichem Druck mittelst der von ihm für die Vacuumdestillation konstruierten Thermometer zu bestimmen.

Vita.

Geboren bin ich, Georg Emil Viktor Bruno Schroeter, evangelischer Konfession zu Passenheim, Kreis Ortelsburg in Ostpreussen, am 10. Mai 1869. Mein Vater ist der im Jahre 1884 in Breslau verstorbene Amtsgerichtsrat a. D. Constantin Schroeter; meine Mutter Hermine, geb. Leonhardy, verlor ich ebenda im Jahre 1886 durch den Tod.

Ich habe nach einander die humanistischen Gymnasien zu St. Elisabeth und St. Johannes in Breslau besucht, und wurde von letzterem Ostern 1888 mit dem Zeugnis der Reife entlassen. Darauf bezog ich die technische Hochschule zu Karlsruhe in Baden um Chemie zu studieren, bei welcher ich bis Ostern 1890 immatrikuliert war.- Zu dieser Zeit siedelte ich nach Bonn über, woselbst ich der Rheinischen Friedrich Wilhelms-Universität zur Zeit noch als akademischer Bürger angehöre.

Meine Lehrer waren in Karlsruhe die Herren:
Bunte, Engler, Friedländer, Hertz, Gothein, Knop, Richard, Schröder.

In Bonn:
Anschütz, Bender, Bredt, Gothein, Hertz, Kekulé.

Allen diesen Herren spreche ich an dieser Stelle meinen Dank aus. Insonderheit Herrn Geheimrat Prof. Dr. Kekulé, sowie Herrn Prof. Dr. Anschütz fühle ich mich zur Dankbarkeit verpflichtet. Unter des Letzteren Auspicien wurde vorliegende Arbeit im Laufe der beiden verflossenen Semester ausgeführt.

Thesen.

1. Den sogenannten Wasserglaslösungen liegen nicht fertig gebildete Alkalisilicate, sondern Hydrate von Alkali und Kieselsäure zu Grunde.
2. Wie aus physikalischen Gründen für das Thiophen, so ist aus chemischen auch für das Pyrrol die eine Doppel- und eine Diagonalbindung enthaltende Formel der gewöhnlich gebräuchlichen vorzuziehen.
3. Dem von Ciamician und Silber aus Dichlormaleïnimid mit PCl_5 dargestellten Heptachloride kommt nicht die ihm von diesen Forschern zugeschriebene Formel, sondern vielleicht eine verdoppelte zu.
4. Die neueren Theorieen der Elektrolyse zu Grunde liegende Anschauung, dass in verdünnten Lösungen der Elektrolyse infolge von Dissociationsprozessen bereits die freien Jonen vorhanden seien, widerspricht den Grundsätzen der Chemie.
5. Die von Liebreich für die von ihm entdeckte Erscheinung des sog. „toten Raumes“ bei chemischen Reaktionen gegebene Erklärung ist unzulänglich.